



# Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyses de plastiques : concept, développement et validation

Erwan Negre

## ► To cite this version:

Erwan Negre. Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyses de plastiques : concept, développement et validation. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1036 . tel-01366887

**HAL Id: tel-01366887**

**<https://theses.hal.science/tel-01366887>**

Submitted on 15 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 36-2016

Année 2016

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

ED 52 PHAST Physique et Astrophysique de Lyon

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le Jeudi 17 Mars 2016

Par

**M. NEGRE Erwan**

TITRE :

**Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyses de plastiques : concept, développement et validation**

Directeur de thèse : Professeur Jin YU

JURY :	M. Bruno	BOUSQUET	Rapporteur
	M. Jorg	HERMANN	Rapporteur
	M. Vincent	MOTTO-ROS	Examineur
	M. Gérard	PANCZER	Examineur
	M. Frédéric	PELASCINI	Examineur
	M. Jin	YU	Directeur

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration  
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire  
Vice-président du Conseil Scientifique  
Secrétaire Général

## M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID  
M. le Professeur Philippe LALLE  
M. le Professeur Germain GILLET  
M. Alain HELLEU

## *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard  
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles  
Mérieux  
  
UFR d'Odontologie  
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques  
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation  
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie  
Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE  
Administrateur provisoire : M. le Professeur G.  
KIRKORIAN  
Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS  
Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.  
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON  
Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies  
Département Biologie  
Département Chimie Biochimie  
Département GEP  
Département Informatique  
Département Mathématiques  
Département Mécanique  
Département Physique  
Département Sciences de la Terre  
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives  
Observatoire de Lyon  
Polytech Lyon  
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique  
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1  
Institut Universitaire de Formation des Maîtres  
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI  
Directeur : M. le Professeur F. FLEURY  
Directeur : Mme le Professeur H. PARROT  
Directeur : M. N. SIAUVE  
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE  
Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN  
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID  
Directeur : Mme S. FLECK  
Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL  
Directeur : M. C. COLLIGNON  
Directeur : M. B. GUIDERDONI  
Directeur : M. P. FOURNIER  
Directeur : M. G. PIGNAULT  
Directeur : M. C. VITON  
Directeur : M. R. BERNARD  
Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-  
DESCHAMPS

## Résumé

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS (acronyme anglais de *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'émission d'un plasma issu de l'interaction laser-matière. Elle permet en principe une détection de l'ensemble des éléments du tableau périodique avec une sensibilité typiquement de l'ordre du ppm et ce sur tout type de matériaux : solides, liquides ou gazeux. Sa capacité à exploiter aussi bien le signal élémentaire que moléculaire en fait un candidat crédible à l'identification des matériaux organiques, par exemple dans le domaine du tri des déchets plastiques où les techniques d'analyses usuelles peinent à remplir toutes les contraintes liées à cette question. Cependant, le plasma induit par laser est un phénomène transitoire et correspondant à un milieu inhomogène parfois difficile à maîtriser, notamment en comparaison avec un plasma à couplage inductif. En conséquence, la LIBS reste aujourd'hui marginale dans les applications où une information fiable et souvent quantitative est requise.

Ce travail doctoral, fruit d'un partenariat entre le CRITT Matériaux Alsace et l'Institut Lumière Matière de Lyon dans le cadre d'un financement CIFRE, se propose d'étudier ces deux problématiques. Un nouvel instrument LIBS est tout d'abord présenté. Articulé autour de nombreux outils de contrôle pilotés par un logiciel dédié, il a permis de limiter considérablement les fluctuations du signal LIBS liées aux divers paramètres impliqués dans le processus d'ablation laser (énergie du laser, position de l'échantillon, position de la détection...). L'efficacité de cet instrument est montrée à travers une étude de quantification d'éléments en trace dans des matrices de verre.

Dans un second temps, un concept innovant d'imagerie spectroscopique de molécules dans les plasmas induits sur des cibles polymères et plastiques est détaillé. Il a en particulier mis en évidence le lien entre la composition de la matrice du polymère et l'évolution spatio-temporelle des molécules étudiées ici, C<sub>2</sub> et CN. Si ce lien avait déjà été évoqué par des travaux antérieurs réalisés en spectroscopie, nous allons plus loin dans cette thèse en démontrant que la présence de charges au sein de la matrice polymère, qui constitue un plastique, n'affecte pas l'identification de l'échantillon par imagerie.

Mots clés : LIBS, analyse quantitative, reproductibilité, imagerie spectroscopique différentielle, identification de plastiques.



# *Title*

Coupling between laser ablation and fast spectral imaging for the identification and the analysis of plastics: concept, development and validation

## *Abstract*

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an analytical technique based on the emission of a plasma arising from the laser-matter interaction. All the elements of the periodic table can be detected with a detection limit close to the ppm, regardless of the nature of sample: solid, liquid or gas. LIBS can perform elemental as well as molecular analysis, which makes it a trustworthy technique for the identification of organic materials, especially with reference to plastic waste sorting where the established techniques experience some difficulties to fulfill all the requirements of this issue. Nevertheless, the laser-induced plasma is a transient and inhomogeneous process regularly hard to master in comparison with an inductively coupled plasma. As a consequence, LIBS technique still remains marginal for the applications demanding a reliable and frequently quantitative information.

This doctoral research, which falls within the framework of a partnership between the CRITT Matériaux Alsace and the Institut Lumière Matière in Lyon, proposes to examine the two issues mentioned above. A new LIBS instrument is first given. It is organized around several monitoring tools driven by a dedicated software which allowed us to considerably reduce the fluctuations of the LIBS signal coming from the different factors involved in the process of laser ablation (laser energy, sample and detection positions, etc...). The efficiency of this new LIBS instrument is then illustrated through the example of the quantification of trace elements in glass matrices.

We detail in a second phase an innovative concept of spectroscopic imaging of molecules in laser induced plasmas from polymers and plastics samples. This setup specifically exposed the link between the structure of the polymer and the spatio-temporal evolution of the molecules of interest, C2 and CN. If that connection has already been mentioned in some previous studies driven with spectroscopy, a further investigation is given here with the demonstration that the presence of charges in the polymer matrix, which is basically a plastic, does not affect the classification with spectroscopic imaging.

Key words: LIBS, quantitative analysis, reproducibility, differential spectroscopic imaging, plastics discrimination

# Remerciements

Comme souvent, ce sont les pages les plus compliquées à écrire. Il s'agit pour moi de trouver le bon ton car une simple liste de remerciements n'aurait à mes yeux aucun sens dans la mesure où les personnes que je souhaite remercier et que je remercie présentement, de ma famille au jury de thèse en passant par mes amis et mes collègues, n'ont pas besoin de ces pages pour savoir qu'elles ont eu un rôle important dans ma réussite. A l'opposé, embellir ces remerciements en usant et abusant de superlatifs et de bons sentiments ne reflète pas du tout l'état d'esprit dans lequel je suis. Quitte à ce que cela paraisse étrange, ces 3 années de thèse ne constituent pas pour moi une partie plus (ni moins) importante de ma vie qu'une autre : pas plus que mon diplôme d'ingénieur ou du bac, pas plus que le dernier titre de champion des girondins de Bordeaux ou pas plus que les férias du Sud-Ouest.

L'une des conséquences de ce relativisme est que ces 3 ans n'ont pas été émaillés des célèbres moments difficiles que d'aucuns évoquent dans leurs remerciements ou sur [jesuisdoctorantetjaimemeplaindre.com](http://jesuisdoctorantetjaimemeplaindre.com) ou [adopte-un-thésard.org](http://adopte-un-thésard.org) (ça va je chambre ! autodérision amis thésards...). Je n'ai donc personne en particulier à remercier pour le soutien psychologique durant cette thèse, si ce n'est peut-être les (trop) nombreux bars strasbourgeois : merci donc aux Dubliners, Berthom, Phono, Exil, Trou, Grincheux et tous les autres. Mention spéciale pour le Jimmys, Quai de l'Ill et Brasseur où j'ai passé tant d'heures à refaire le monde en travaillant mon lever de coude, me permettant au passage de me muscler le bras et donc de rédiger ce manuscrit en un temps record de 2 mois.

Au final, pourquoi écrire ces remerciements pourrait-on me dire ? Je dois bien avouer retirer un certain plaisir à réinterpréter de façon un brin ironique l'exercice des remerciements : rire des convenances est un de mes hobbies préféré ! N'allez cependant pas croire que je me moque du travail scientifique. J'ai au contraire tellement d'estime pour la(s) science(s) que j'espère un jour pouvoir donner accès à cette discipline aux jeunes qui comme moi ne pensaient pas qu'être docteur leur était accessible. Merci donc à toute les personnes et administrations publiques qui m'ont aidé à financer mes études.

Dans ce monde où il semble falloir croire pour être, twitter pour exister et philosopher en fin de remerciements de thèse pour se la jouer façon Michel Onfray, il est souvent d'usage de finir un écrit par une citation. Trouver une phrase qui flatte l'égo de l'auteur tout en rendant le lecteur envieux de sa culture semble en effet être un besoin impérieux, qui pourtant se base sur les deux hypothèses hasardeuses que : 1) on ait bien compris cette phrase soi-même et que, 2) parmi les mille et une façons d'interpréter une phrase prise hors contexte, le lecteur aura la même. Je choisirai donc une réflexion de mon cru, remplissant de facto l'hypothèse 1 et réduisant considérablement l'incertitude sur l'hypothèse 2, ce qui satisfait le scientifique que je suis :

« La lumière, c'est le top ! »

# Table des matières

<b>RESUME .....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>5</b>
<b>ABREVIATIONS .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>10</b>

## **PARTIE I : Eléments de compréhension de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS)**

### **CHAPITRE 1 : FORMATION, EXPANSION ET EXPLOITATION DU PLASMA INDUIT PAR LASER EN REGIME UV NANOSECONDE .....**

<b>13</b>
-----------

1.1 Formation et expansion du plasma induit par laser .....	13
1.1.1. Généralités à propos de la LIBS .....	13
1.1.2. Interaction lumière-matière : la génération du plasma .....	15
1.1.3. Expansion et rayonnement du plasma dans l'air ambiant .....	19
1.2 Diagnostic et équilibre thermodynamique du plasma .....	21
1.2.1. Détermination de la densité électronique .....	22
1.2.2. Détermination de la température au sein du plasma .....	26
1.2.3. Principe et conditions de l'équilibre thermodynamique.....	29
1.3 L'analyse quantitative en LIBS .....	31
1.3.1. Droite d'étalonnage.....	31
1.3.2. Effet de matrice et auto-absorption.....	36
1.3.3. Introduction à la CF-LIBS .....	37
1.4 Formation moléculaire dans les matériaux organiques sous atmosphère ambiante .....	39
1.4.1. Molécules natives .....	39
1.4.2. Molécules issues des processus de recombinaisons.....	40

## **PARTIE II : Développement et validation d'un banc d'essai polyvalent de spectroscopie d'émission et d'imagerie de plasmas induits par laser**

### **CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME LIBS NOUVELLE GENERATION AVEC VALIDATION PAR ANALYSE QUANTITATIVE SUR VERRE.....**

<b>44</b>
-----------

2.1 Contexte général et description du montage expérimental .....	44
2.1.1. La LIBS dans le contexte du CRITT Matériaux Alsace .....	44
2.1.2. Description de l'Unité LIBS .....	48
2.1.3. Les outils autour de l'Unité LIBS .....	54
2.2 Améliorations rendues possible par l'Unité LIBS.....	58

2.2.1. Optimisation de la focalisation du laser par rapport à la surface de l'échantillon grâce à l'imagerie latérale du plasma .....	58
2.2.2. Asservissement de la position optimale de focalisation du laser.....	60
2.2.3. Optimisation de la position de la fibre de détection latérale .....	63
2.2.4. Utilisation de ces dispositifs de contrôle pour la stabilité à court et long terme du signal LIBS...65	
2.3 Validation de l'Unité LIBS par une étude de cas : quantification de mineurs et de traces dans des matrices de verre.....	67
2.3.1. Intérêt de l'analyse sur verre.....	67
2.3.2. Protocole expérimental .....	69
2.3.3. Performances de l'étalonnage sur des perles fondues .....	73
2.3.4. Performances de l'étalonnage sur des échantillons « réels » non homogénéisés .....	80

### **CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UNE INSTRUMENTATION COMPLEMENTAIRE DE L'UNITE LIBS DESTINEE A L'IMAGERIE DES MOLECULES SUR CIBLES POLYMERES ET PLASTIQUES.....85**

3.1 Contexte général de l'imagerie de plasma induit par laser et développement d'une technique d'imagerie différentielle.....	85
3.1.1. Différentes techniques déjà utilisées pour l'imagerie de plasma .....	86
3.1.2. Développement de l'imagerie spectroscopique différentielle.....	88
3.2 La soustraction des images : un point critique de l'imagerie spectroscopique différentielle.....	93
3.2.1. Les filtres optiques.....	93
3.2.2. Réglages optique du montage expérimental .....	95
3.2.3. Traitement numérique de la soustraction des images ON/OFF.....	100
3.3 Validation du montage d'imagerie spectroscopique différentielle avec la spectroscopie d'émission	104
3.3.1. Comparaison des profils d'intensité issus de l'imagerie différentielle et de la spectroscopie d'émission.....	105
3.3.2. Exemple d'application de l'imagerie différentielle : étude spatio-temporelle d'espèces moléculaires dans les polymères .....	106

## **PARTIE III : Identification et classification de plastiques par imagerie spectroscopique différentielle**

### **CHAPITRE 4 : VERS UNE NOUVELLE METHODOLOGIE D'IDENTIFICATION DES POLYMERES ET DES PLASTIQUES.....111**

4.1 Du polymère au plastique.....	111
4.1.1. Une matrice organique.....	111
4.1.2. Et des additifs pour former un plastique.....	113
4.2 Contexte général autour du recyclage des plastiques .....	114
4.2.1. La production de plastique.....	115
4.2.2. Le devenir des déchets plastiques.....	116
4.2.3. Quelques techniques existantes pour le tri des déchets plastiques .....	118
4.3 Evolution spatio-temporelle d'espèces moléculaires dans le plasma induit sur cible polymère.....	123

4.3.1. Les échantillons et espèces étudiés .....	123
4.3.2. Evolution spatio-temporelle des molécules dans le plasma induit sur cible polymère .....	128
<b>CHAPITRE 5 : DEMONSTRATION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION BASEE SUR LA CORRELATION ENTRE LA STRUCTURE DES POLYMERES ET L'EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES ESPECES MOLECULAIRES...</b>	<b>132</b>
5.1 Choix d'un observable parmi les caractéristiques spatio-temporelle des molécules .....	133
5.1.1. Protocole expérimental et observables possibles.....	133
5.1.2. Définition du facteur de forme et application aux molécules de C2 et CN.....	135
5.2 Identification de polymères de structures moléculaires différentes .....	137
5.2.1. Echantillons et liaisons carbone-carbone mis en jeu .....	137
5.2.2. Evolution spatio-temporelle des populations moléculaires et du facteur de forme F .....	139
5.3 Evaluation du facteur de forme F pour la discrimination de polymères ayant le même type de liaisons CC.....	143
5.3.1. Une rapide comparaison PE/PA .....	143
5.3.2. Mise en difficulté du facteur de forme renforçant le lien entre évolution spatio-temporelle et type de liaison CC .....	145
5.3.3. Une discrimination possible en considérant la seconde information de l'image : l'intensité de l'émission.....	148
<b>CHAPITRE 6 : GENERALISATION DE LA METHODE AUX PLASTIQUES : INFLUENCE DES CHARGES SUR LE FACTEUR DE FORME .....</b>	<b>151</b>
6.1 Influence du titane et du graphite sur l'identification d'un polymère Polyéthylène .....	152
6.1.1. Ajout de charges dans une matrice polymère.....	152
6.1.2. Observation de l'influence des charges sur l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires d'intérêts .....	154
6.2 Identification de deux échantillons de PE et PS dans le cas d'une présence en grande quantité de graphite dans la matrice de PE .....	164
6.2.1. Spectre LIBS des échantillons considérés.....	164
6.2.2. Analyse par imagerie spectroscopique différentielle.....	167
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>171</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>174</b>
<b>RECUEIL DES PUBLICATIONS.....</b>	<b>189</b>

## *Abréviations*

BI	Bremsstrahlung Inverse
CCD	Charge-Coupled Device
CF-LIBS	Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy
CIFRE	Conventions Industrielles de Formation par la REcherche
CRITT	Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie
ETC	Equilibre Thermodynamique Complet
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
F(i)	Facteur de forme de l'espèce i
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ILM	Institut Lumière Matière
LdD	Limite de Détection
LdQ	Limite de Quantification
LED	Light Emitting Diode
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LSC	Laser Supported Combustion
LSD	Laser Supported Detonation
LSR	Laser Supported Radiation
Nd: YAG	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet
ns	nanoseconde
PA	Polyamide
PE	Polyéthylène
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
POM	Polyoxyméthylène
ppm	partie par million
PS	Polystyrène
RGB	Red Green Blue
UV	Ultraviolet
IR	Infrarouge
XRF	X-ray Fluorescence

## *Introduction générale*

Le Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie (CRITT) Matériaux Alsace est une association sans but lucratif ayant pour objectif principal d'apporter un soutien technologique aux entreprises dans leur développement. Les actions menées par le CRITT se répartissent en prestations industrielles (analyses, expertises, études, et production pilote) et en projets de R&D sur des sujets présentant un intérêt collectif. Ces projets de R&D sont généralement menés en partenariat avec des laboratoires de recherche institutionnels. C'est ainsi que le CRITT s'est associé dès 2010 à l'Institut Charles Sadron (ICS) de Strasbourg et l'Institut Lumière Matière (ILM) de Lyon dans le cadre de la thèse de Sylvain Grégoire qui traita entre autres de l'utilisation de la spectroscopie de plasma induit par laser (ou LIBS) pour l'identification des matériaux organiques utilisés dans les peintures murales ou des matériaux polymères. Cette thèse s'étant effectuée avec des instruments LIBS commerciaux et ayant donné des résultats prometteurs, le CRITT s'est par la suite associé à l'Institut Lumière Matière de Lyon pour se doter d'un instrument LIBS propre et approfondir ces investigations. L'expertise de l'ILM dans le domaine de la physique des plasmas et de la spectroscopie laser combinée à celles du CRITT dans les prestations industrielles ont permis de mener de front deux aspects de la LIBS trop souvent mis dos à dos, mais qui pourtant sont étroitement liés : la maîtrise instrumentale du plasma induit par laser en vue de son application industrielle et la compréhension fondamentale des processus physiques sous-jacents.

Si le CRITT investit depuis quelques années dans la LIBS, c'est que cette technique d'analyse a de sérieux atouts à mettre en avant. Les premiers travaux mentionnant l'utilisation d'un plasma induit par laser comme signal spectroscopique firent immédiatement suite à l'invention du laser en 1960. La LIBS fut cependant limitée durant de nombreuses années au statut de curiosité de laboratoire et il fallut attendre le progrès de la technologie laser ainsi que des détecteurs et spectromètres pour la voir décoller. Profitant de ses caractéristiques singulières (analyse multi élémentaire, à distance jusqu'à plusieurs dizaines de mètres, peu voire pas de préparation de l'échantillon et de détérioration de ce dernier, portabilité même en terrain hostile), elle est aujourd'hui une technique très répandue dans de nombreux domaines pour de l'analyse qualitative ou semi-quantitative, notamment in situ, répondant ainsi à des problématiques très concrètes. On la retrouve par exemple dans l'étude des contaminations environnementales, de la préservation du patrimoine, de l'exploration spatiale ou de l'identification des matériaux organiques comme les bactéries, les explosifs ou les plastiques.

Ce dernier point, à savoir l'analyse des matériaux plastiques, nous intéressera tout particulièrement dans cette thèse dans la mesure où cela entre dans les compétences du CRITT et qu'elle est une problématique à laquelle les techniques d'analyses aujourd'hui éprouvées ont du mal à répondre de façon satisfaisante.

Si la LIBS a déjà passé de nombreux tests avec succès et est très probablement promise à un bel avenir, un talon d'Achille est encore souvent évoqué, celui de l'analyse quantitative. La LIBS résulte en effet de la succession de processus physiques très complexes que l'on peut résumer dans l'ordre chronologique de cette façon : impulsion laser, absorption de l'énergie de cette impulsion par le matériau, vaporisation de la matière ablatée, interaction vapeur-laser (pas dans tous les cas, mais nous donnons ici un schéma général), formation du plasma, propagation du plasma dans le gaz ambiant, émission de rayonnements continu et discret par processus radiatifs et collisionnels. Le plasma induit par laser est ainsi un phénomène transitoire et inhomogène dont l'exploitation n'est pas aussi simple que celui par exemple d'un plasma à couplage inductif. Il en résulte que la précision, la répétabilité et la reproductibilité du signal LIBS ne sont à l'heure actuelle pas suffisantes pour faire de la LIBS une technique quantitative.

Ces différentes observations ont conduit le CRITT et l'ILM à définir le cadre du travail doctoral présenté ici et intitulé « Couplage ablation laser et imagerie spectrale rapide pour identification et analyse de plastiques : concept, développement et validation ». Les résultats obtenus durant les trois ans de cette thèse seront présentés de la façon suivante : le **chapitre 1** rappellera les fondements théoriques de la LIBS dans le cadre de nos expériences, à savoir l'ablation en régime UV nanoseconde. Il donnera également les bases de l'analyse quantitative et de la formation moléculaire dans les matériaux organiques, notions utiles pour les chapitres suivants. Une seconde partie, découpée en deux chapitres, traitera du développement d'un instrument LIBS nouvelle génération, appelée Unité LIBS. En particulier, le **chapitre 2** détaillera les outils de contrôle mis en place pour améliorer la qualité du signal LIBS ainsi que l'étude quantitative sur verre ayant servi de validation. Le **chapitre 3** nous familiarisera au concept d'imagerie spectroscopique différentielle à travers le montage expérimental qui lui est dédié et venant se greffer à l'Unité LIBS. La dernière partie présentera les résultats d'imagerie spectroscopique dans le cadre de l'identification de matériaux polymères et plastiques. Après avoir vu en quoi ces matériaux sont si spécifiques et donné le contexte général autour de la problématique du recyclage des plastiques dans le **chapitre 4**, nous appliquerons dans les **chapitres 5 et 6** l'imagerie spectroscopique aux molécules de C2 et CN en tant que méthode d'identification des polymères, puis des plastiques afin d'évaluer l'influence d'additifs sur cette méthode.



# ***PARTIE I***

## **Éléments de compréhension de la Spectroscopie de Plasma Induit par Laser (LIBS)**

# ***CHAPITRE 1.***

## ***Formation, expansion et exploitation du plasma induit par laser en régime UV nanoseconde***

Nous allons rappeler dans ce chapitre les bases fondamentales liées à la spectroscopie de plasma induit par laser afin de contextualiser ce travail doctoral. Cette revue théorique n'a pas pour vocation d'être exhaustive, mais d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension des études réalisées dans le cadre de cette thèse. Ainsi, nous évoquerons dans un premier temps les processus complexes mis en jeu dans la génération du plasma induit par laser, depuis l'interaction lumière-matière jusqu'à l'expansion spatio-temporelle du plasma dans l'atmosphère ambiante avec laquelle il va interagir. Nous parlerons ensuite des méthodes employées pour établir un diagnostic (température et densité électronique) du plasma et discuter de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local qui en découle. Enfin, dans le but d'introduire le contexte bibliographique des travaux présentés en parties II et III de ce rapport, nous traiterons de l'exploitation de l'émission du plasma induit par laser pour la quantification élémentaire ainsi que de la spécificité des plasmas induits sur des matériaux organiques.

### **1.1 Formation et expansion du plasma induit par laser**

#### **1.1.1 Généralités à propos de la LIBS**

##### **Rapide historique de la LIBS et domaines d'applications**

La LIBS, acronyme anglais pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (ou spectroscopie de plasma induit par laser en français), fut reportée pour la première par *Brech et Cross* en 1962[1], soit très tôt après l'invention du laser. Ils développèrent le premier instrument commercial analytique basé sur la technologie laser, appelé MARK I. Son principe était de focaliser sur une

cible un laser Rubis déclenché (impulsion de 400 mJ à 694 nm) pour ablater une petite quantité de matière. Dans cette configuration, le laser ne servait qu'à vaporiser la matière, le rôle d'ionisation de la vapeur ainsi créée était dévolu à deux électrodes fournissant des décharges électriques. L'émission optique qui en découlait était alors collectée et mesurée sur des plaques photographiques[2], [3]. Cependant la sensibilité d'un tel système restait très inférieure à celle des techniques analytiques alors en place, ce qui eut pour conséquence de restreindre considérablement les recherches liées à la LIBS. Durant les années 80, à la faveur de lasers devenus de plus en plus puissants et fournissant des impulsions de plus en plus courtes, la LIBS connut un regain d'intérêt, notamment grâce à la capacité de génération de plasmas stables d'un nouveau type de laser s'imposant alors, le laser Nd :YAG (Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme). Les travaux de *Cremers et Radziemski* du Los Alamos National Laboratory ont ainsi mis en évidence le potentiel applicatif de la technique LIBS pour la détection d'aérosols dans l'air[4]. Le développement instrumental croissant dans le domaine des lasers, des spectromètres et des détecteurs, notamment les caméras CCD et ICCD, a petit à petit mis en avant les avantages que présente la LIBS : rapidité (analyse de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes), analyse à distance sans contact jusqu'à plusieurs dizaines de mètres, analyse quasi non destructive (volume ablaté de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ ), possibilité de fournir un système d'analyse compact et portable à un prix raisonnable comparé aux techniques d'analyses classiques. Tout cela a mené à une expansion rapide depuis les années 2000 de la technique LIBS dans de nombreux domaines, listés ci-dessous de façon non exhaustive, et dont le plus médiatique est sûrement celui de l'exploration spatiale[5]–[9] avec notamment l'intégration sur le Rover Curiosity de l'instrument ChemCam [10]–[13]:

- Préservation du patrimoine [14]–[19]
- Agroalimentaire[20]–[23]
- Sciences médico-légales[24]–[29]
- Industrie nucléaire[30]–[33]
- Biologie et biomédical[34]–[42]
- Aérosols[43]–[45]

Bien que la LIBS souffre encore de certaines difficultés liées à la complexité des processus impliqués dans la génération du plasma induit par laser, notamment en termes de sensibilité ou de répétabilité, elle constitue aujourd'hui une alternative crédible aux techniques établies et notamment pour l'analyse in situ. Avant de rentrer plus en détail sur les phénomènes physiques

se déroulant durant la formation et l'évolution du plasma, nous allons donner à présent une vue d'ensemble du principe de la LIBS.

### Principe général de la LIBS

La LIBS consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible à analyser, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. Le fait d'utiliser des lasers impulsionnels permet d'atteindre les densités énergétiques nécessaires à la génération du plasma induit par laser. La durée et l'énergie des impulsions, s'étalant aujourd'hui de la femtoseconde à la microseconde pour des énergies typiques de quelques microjoules à plusieurs centaines de millijoules, ainsi que la longueur d'onde du faisceau, jouent un rôle important dans la génération et l'expansion du plasma[46]–[49]. Il est important de préciser ici que tout au long de ce rapport nous n'utiliserons pour nos expériences que des impulsions UV de 5ns à 266nm (entre 5 et 20 mJ). Si l'irradiance du faisceau (exprimée en J/cm<sup>2</sup>) est supérieure à une valeur seuil  $I_s$ , appelée seuil d'ablation, le matériau sera vaporisé localement, formant un volume de gaz au sein duquel les espèces (atomiques, ioniques, et moléculaires) sont excitées par collisions et absorption de radiations : le plasma induit par laser. Les espèces ionisées au sein du plasma vont ensuite se désexciter en émettant de la lumière dont le spectre contient deux composantes : un rayonnement continu, ou *continuum*, intense et dominant les premiers instants du plasma, et un rayonnement discret de plus longue durée de vie, correspondant aux raies d'émissions des différentes espèces.

## 1.1.2 Interaction lumière-matière : la génération du plasma

### Les différents mécanismes d'ablation

L'interaction laser-matière dans le cadre de la LIBS est un processus complexe dépendant de nombreux paramètres comme les caractéristiques du laser ou les propriétés physico-chimiques du matériau analysé. Il est donc difficile d'établir un schéma général pour la modélisation de la formation du plasma induit par laser. Cependant, il est couramment considéré qu'en régime nanoseconde, l'ablation laser d'une cible solide se déroule selon 3 principaux modèles : photothermique, photochimique et photophysique[50]–[52]. Dans le cas de *l'ablation photothermique*, l'énergie du faisceau laser est dans un premier lieu absorbée par les électrons libres disponibles au sein du matériau par Bremsstrahlung inverse (transition libre-libre) :



où  $A$  est un atome ou un ion et  $h\nu$  l'énergie du photon absorbé. Le couplage électron-phonon transfère alors l'énergie absorbée à la matrice. Cette diffusion thermique dans le matériau possède une constante de temps de l'ordre d'une à une dizaine de picosecondes qui, dans le cadre d'une ablation en régime nanoseconde, est largement inférieure à la durée de l'impulsion laser. Celle-ci peut alors être assimilée à une source de chaleur pour le processus d'ablation dont l'énergie est instantanément convertie en énergie thermique. Comme le schématise la figure 1.1.a, le volume du matériau impliqué dans ce transfert de chaleur va alors fondre puis être vaporisé, formant au voisinage de la surface un panache d'ablation. En régime nanoseconde, ce modèle est particulièrement pertinent pour décrire le schéma d'ablation des cibles métalliques en raison de la présence importante d'électrons libres.

*L'ablation photochimique* s'opère lorsque l'énergie du photon, ou celle de l'absorption multiphotonique est suffisante pour briser les liaisons atomiques du matériau en contact avec le faisceau laser[53], [54]. Ce processus induit une contrainte mécanique qui a pour conséquence l'éjection d'une partie du matériau et se passe en théorie sans échauffement de la surface de l'échantillon (figure 1.1.b). Ce modèle est applicable au cas de l'ablation de matériaux organiques, du fait notamment de l'absence d'électrons libres initiaux, et en particulier sous irradiation UV, où l'énergie des photons est supérieure à la plupart des liaisons covalentes présentes.

Il arrive cependant très souvent que les deux processus, thermique et non thermique, coexistent. Par exemple lors de l'ablation de matériaux organiques[55], l'ablation photochimique va engendrer des électrons libres qui par Bremsstrahlung inverse vont participer à l'ablation photothermique. On parle alors d'*ablation photophysique*. Ce modèle est également pertinent dans le cas de l'ablation de polymères au sein desquels des charges métalliques sont présentes.

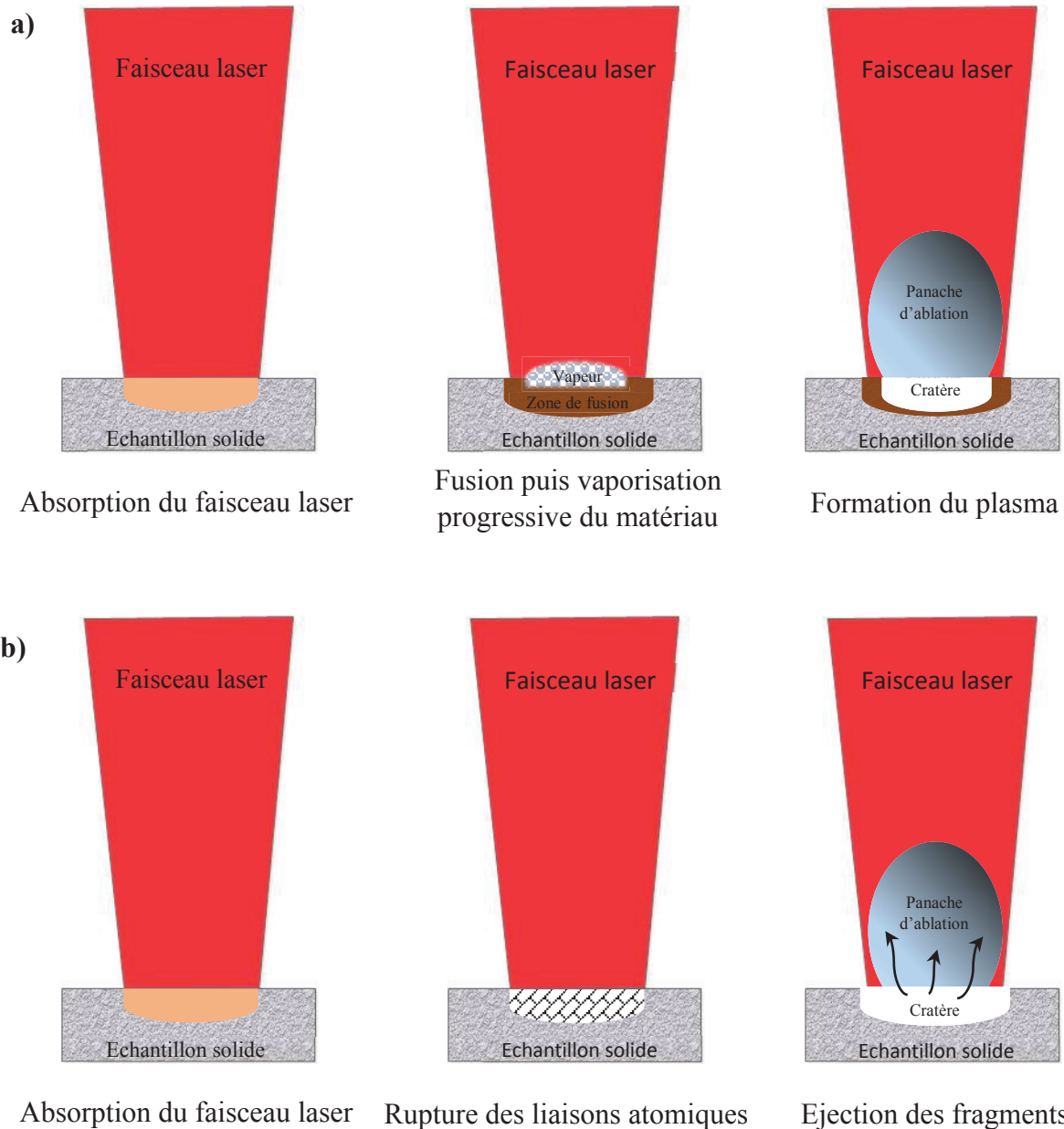


Figure 1.1 Schématisation des processus d'ablation a) photothermique et b) photochimique en régime nanoseconde sur un échantillon solide.

### **L'interaction entre le panache d'ablation et le laser : de la vapeur au plasma**

En régime nanoseconde, l'ablation démarre avant la fin de l'impulsion laser, ce qui provoque une interaction entre le panache d'ablation et le laser engendrant un gaz ionisé globalement neutre, le plasma. L'absorption de l'énergie du laser par le panache d'ablation se fait principalement selon deux mécanismes : l'effet Bremsstrahlung inverse et l'ionisation multiphotonique.

Le gain d'énergie d'un électron par effet *Bremsstrahlung inverse* (BI) est directement lié à l'intensité du laser[56]. En outre, il a été démontré que d'une part le BI électron-ion est plus efficace que le BI électron-neutre et d'autre part que le coefficient d'absorption électron-ion par BI est proportionnel à  $\frac{Z^3 N^2}{\omega_l^3}$  [57], [58]

avec  $Z$  et  $N$  les charges et densités des ions, et  $\omega_l$  la fréquence du laser. Il est à noter que le processus de Bremsstrahlung inverse est moins efficace aux courtes longueurs d'onde. Ainsi, le couplage laser-cible sera meilleur en UV qu'en IR où une partie plus importante du faisceau sera absorbée par BI au sein du plasma.

L'absorption multiphotonique a lieu lorsque la densité de photons est suffisante pour qu'un atome absorbe plusieurs photons successivement sans que celui-ci ne puisse se désexciter entre temps. Morgan a estimé que la probabilité d'absorption multiphotonique  $\gamma$  suit la loi suivante[59] :

$$\gamma = \frac{S_{eff}^N}{\omega_l^{N-1} \cdot (N-1)!} \phi^N \quad 1.2$$

avec  $S_{eff}$  la section efficace de photoionisation,  $N$  le nombre de photons demandé pour l'ionisation et  $\phi$  le flux de photons incidents. Cette formule indique que l'ionisation multiphotonique est plus efficace aux courtes longueurs d'onde. Mercadier donne dans sa thèse l'exemple de l'ionisation de l'hydrogène (de potentiel d'ionisation de 13,6eV) qui nécessite à 1064nm 12 photons (d'énergie individuelle 1.16eV) contre seulement 4 à 266nm (énergie du photon de 4.66eV).

Bien que l'absorption multiphotonique soit un phénomène non négligeable, notamment à 266nm, l'ionisation du plasma en régime nanoseconde se fait principalement par Bremsstrahlung inverse. Durant l'interaction entre la vapeur dense et chaude et la fin de l'impulsion laser, les électrons libres absorbent par collisions élastiques avec les ions et les atomes neutres l'énergie du faisceau et acquièrent de cette façon une énergie cinétique qui comme le montrent Zel'dovich et Raizer [60] est égale à leur énergie d'oscillation dans le champ électromagnétique du faisceau laser. Une fois leur énergie cinétique suffisante, les électrons ainsi accélérés vont pouvoir ioniser les atomes de la vapeur par collisions qui vont eux-mêmes engendrer de nouveaux électrons libres et initier une réaction en chaîne. Cela conduit alors à une ionisation rapide de la vapeur par avalanche électronique, ou claquage, et forme le plasma induit par laser. Au-delà d'une certaine densité électronique, appelée densité

critique, le plasma devient opaque pour le faisceau laser qui est alors réfléchi. Le couplage laser-cible diminue alors drastiquement et de façon plus importante aux grandes longueurs d'onde ; ce phénomène d'écrantage étant en effet proportionnel à  $\frac{1}{\lambda^2}$ .

### 1.1.3 Expansion et rayonnement du plasma dans l'air ambiant

#### Interactions entre le plasma et l'air ambiant

L'ablation laser étant un phénomène optique intense, il provoque une surpression au voisinage du plasma qui va générer une onde de choc soutenue par le laser, ou *Laser Supported Absorption Wave* (LSAW). Cette onde de choc peut se propager selon trois principaux modes[61], dépendants principalement de l'intensité du laser pour une longueur d'onde et un gaz ambiant donné:

- Onde de combustion (Laser Supported Combustion, LSC) : principal mode de propagation aux faibles irradiances. Il se forme une couche tampon d'air froid entre le front de l'onde de choc et la vapeur, couche transparente au faisceau laser. Ce dernier va alors chauffer la vapeur et augmenter sa pression, engendrant une compression de la zone du gaz froid (ici l'air). La partie de l'air en contact avec la vapeur va ensuite être chauffée, ionisée jusqu'à être intégrée à l'onde LSC qui se propage donc par transferts thermiques et radiatifs. L'expansion de l'onde LSC entretient par ailleurs le déplacement de l'onde de choc en maintenant une pression élevée.
- Onde de détonation (Laser Supported Detonation, LSD) : lorsque l'irradiance du laser augmente, celle-ci peut passer une valeur seuil au-delà de laquelle la couche d'air absorbe de façon significative l'énergie du faisceau. Dans ce cas, il n'existe plus de séparation abrupte entre la vapeur et l'air, et les pressions, températures et densités varient de façon progressive. La propagation de l'onde LSD est alors directement corrélée à l'absorption du laser par la couche d'air choqué. Dans le cas d'une propagation LSD, la vitesse de l'onde de choc est généralement plus importante qu'en LSC et l'absorption du laser par la couche d'air choqué conduit à une pression et une température de la vapeur inférieure.
- Onde de radiation (Laser Supported Radiation, LSR) : ce mode de propagation est dominant pour les grandes irradiances laser. En effet aux très hautes intensités, les transferts d'énergie radiatifs deviennent prédominants par rapport



aux transferts hydrodynamiques et l'onde de détonation est remplacée par une onde supersonique de radiation. La vitesse d'expansion de l'onde LSR est telle qu'elle se situe en avant de l'onde de choc. Cependant, ce mode de propagation est peu courant dans les gammes d'énergies usuelles en LIBS.

Les différents modes de propagation peuvent influencer sur la morphologie du plasma. En effet, lors de la propagation de l'onde LSC, l'absorption du faisceau se fait principalement à l'intérieur de la vapeur, près de sa région centrale. Cela a donc pour conséquence de générer un plasma de forme quasi-sphérique. En revanche, dans le cas de l'onde LSD, la couche d'air choqué est beaucoup plus absorbante vis-à-vis du faisceau, accélérant de fait la propagation de l'onde de choc et allongeant ainsi le plasma selon la direction de propagation de l'onde.

### **Le plasma : une source de rayonnement transitoire**

Parallèlement à son expansion spatiale, le plasma va également dissiper son énergie par rayonnement. Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, le rayonnement est dû principalement à deux processus : les recombinaisons radiatives et l'émission par Bremsstrahlung. Dans ces deux mécanismes, des électrons libres perdent une partie de leur énergie en émettant un photon lors de leur passage près d'un ion ou d'un atome. L'émission par Bremsstrahlung n'entraîne pas de recombinaison de l'électron (transition libre-libre) au contraire de la désexcitation radiative où l'électron est généralement capté par un ion (transition libre-lié). L'émission lumineuse issue de ces deux mécanismes constitue un spectre continu qui est dominant aux courts délais après l'impulsion laser, mais qui ne s'étend pas sur une longue période de temps.

A ce rayonnement continu, ou continuum, se superpose un spectre discret qui correspond à l'émission quantifiée des photons lors de la désexcitation des espèces présentes au sein du plasma (ions, atomes, molécules). C'est en analysant ce spectre discret que l'on peut alors remonter à la composition élémentaire de l'échantillon analysé. Cette émission durant bien plus longtemps que celle du continuum, il est possible de décaler temporellement le début de l'observation du signal LIBS afin d'éliminer la contribution du fond continu. La figure 1.2 donne un aperçu des émissions se succédant temporellement au sein du plasma. Il faut cependant préciser que ce schéma se base sur les probabilités d'ionisation des différentes espèces et représente donc une configuration préférentielle. Cela n'exclut pas par exemple

(comme nous le verrons dans la suite de ce rapport) la présence de signal moléculaire aux courts délais.

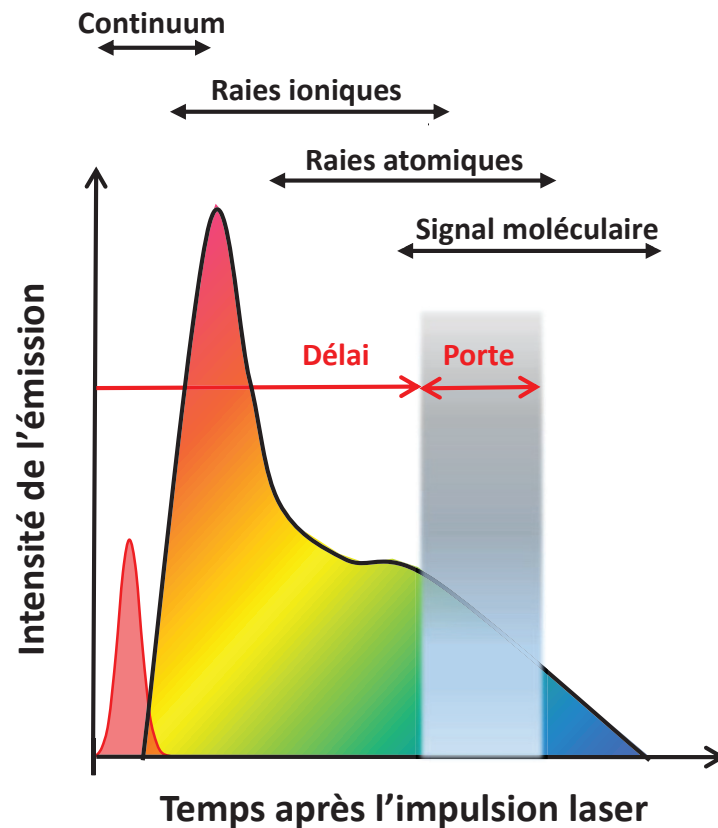


Figure 1.2 Schématisation des types d'émission du plasma au cours de sa relaxation. Est également donné un exemple d'observation du signal LIBS à travers un choix de délai et de porte pris pour éliminer la contribution du continuum. Figure inspirée de [62].

## 1.2 Diagnostic et équilibre thermodynamique du plasma

L'émission spectroscopique du plasma induit par laser peut dans un premier temps servir à établir un diagnostic du plasma. En effet, la mesure de l'élargissement ou de l'intensité de certaines raies permet de remonter à deux paramètres essentiels du plasma : température et densité électronique[63]–[67], ce que nous verrons dans un premier temps. Cependant, le calcul de la température n'est valable que lorsque le plasma atteint un état d'équilibre thermodynamique, que nous détaillerons dans un second temps.

### 1.2.1 Détermination de la densité électronique

Comme nous venons de l'évoquer, la mesure de l'élargissement des raies d'émission permet de donner accès à la densité électronique. Toutefois, de nombreux phénomènes peuvent être à l'origine de l'élargissement d'une raie[68], nous allons donc à présent donner un aperçu de ces différents processus : 3 sont intrinsèques au plasma (élargissement naturel, Doppler et Stark) et le dernier est lié à l'instrumentation de la collection du signal.

#### **Elargissement naturel**

L'élargissement naturel d'une raie est dû au temps fini et très court durant lequel l'atome lié à cette raie passe à l'état excité. En effet, le principe d'incertitude d'Heisenberg nous apprend qu'une courte durée de vie dans un état excité correspond à une grande incertitude sur le niveau énergétique de cet état. L'élargissement de la raie  $\Delta\lambda$  qui en découle suit alors un profil Lorentzien qui peut s'exprimer ainsi[69] :

$$\Delta\lambda^{naturel} = \frac{\frac{1}{\Delta t_i} - \frac{1}{\Delta t_j}}{2\pi c} \quad 1.3$$

Où  $\Delta t_i$  et  $\Delta t_j$  sont les durées de vie des états  $i$  et  $j$  correspondants à une transition spécifique. Il existe donc une incertitude sur la valeur de la fréquence de la transition entre ces deux états qui a pour résultat une dispersion de la longueur d'onde d'émission autour de la longueur d'onde centrale théorique, soit un élargissement de la raie d'émission. Cet élargissement reste cependant négligeable au regard des autres contributeurs à ce phénomène et est généralement de l'ordre de  $10^{-5}$  nm dans le domaine considéré dans cette étude (UV à IR).

#### **Elargissement par effet Doppler**

L'élargissement Doppler est provoqué par l'agitation thermique des particules émettrices au sein du plasma qui peuvent s'approcher ou s'éloigner du détecteur durant leur émission. Ces particules en mouvement possèdent une distribution de vitesse de type Maxwellienne qui génère un élargissement de profil Gaussien. On note également qu'étant donné que l'élargissement Doppler est corrélé à l'agitation thermique, plus le plasma sera chaud et plus cet élargissement sera important. La largeur à mi-hauteur du profil de la raie élargie s'écrit alors[4] :

$$\Delta\lambda^{Doppler} = 7,16 \cdot 10^{-14} \lambda \sqrt{(T/M)} \quad 1.4$$

Avec T et M respectivement la température cinétique de l'émetteur en Kelvin et la masse atomique et  $\lambda$  la longueur d'onde centrale. A titre d'exemple, si on considère un plasma d'Azote à  $10^4$  Kelvin, l'élargissement Doppler de la raie ionique de l'Azote à 399,5nm sera d'environ  $7,6 \cdot 10^{-3}$  nm. Si ce même plasma atteignait une température de  $10^5$  Kelvin, l'élargissement Doppler serait de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  nm. Si ce mécanisme d'élargissement est de 10 à 100 fois plus important que l'élargissement naturel, il n'en reste pas moins un processus marginal comparé au dernier mécanisme intrinsèque au plasma induit par laser, l'élargissement Stark.

### Elargissement Stark

Dans un plasma, les ions et les électrons induisent un champ électrique qui perturbe la particule émettrice en générant un élargissement de ses niveaux d'énergies initiaux et finaux : l'élargissement Stark en est le résultat. Comme le montrent les travaux d'*Aragon et Aguilera*[70], l'élargissement dû aux ions est négligeable devant celui dû aux électrons. L'élargissement Stark n'étant que très peu dépendant de la température électronique on peut alors considérer que l'élargissement Stark d'une raie est directement lié à la densité électronique du plasma. Dès lors, deux cas de figure se présentent :

- Atome d'Hydrogène (ou ion hydrogénoïde). L'élargissement Stark à mi-hauteur est dans ce cas linéaire[71] et peut s'exprimer de la façon suivante[72] :

$$\Delta\lambda^{Stark} = 2\omega_{stark,H} (n_e/n_{ref,H})^{\frac{2}{3}} \quad 1.5$$

avec  $\omega_{stark,H}$  le paramètre d'impact électronique de la transition d'hydrogène considérée,  $n_e$  la densité électronique du plasma et  $n_{ref,H}$  est une densité électronique référence choisie de façon arbitraire, et évaluée à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  par *Griem*[69].

- Pour les atomes non hydrogénoïdes, l'élargissement des niveaux d'énergie initiaux et finaux de l'atome émetteur suit une relation de type quadratique, et est généralement plus faible que l'effet Stark linéaire. *Bekefi et al* proposent une relation liant l'élargissement à mi-hauteur par effet Stark à la densité électronique :

$$\Delta\lambda^{Stark} = 2\omega\left(\frac{n_e}{n_{ref}}\right) + 3,5A\left(\frac{n_e}{n_{ref}}\right)^{1/4} \cdot [1 - B \cdot N_d^{-1/3}] \omega\left(\frac{n_e}{n_{ref}}\right) \quad 1.6$$

Avec  $\omega$  le paramètre d'impact électronique de la transition concernée,  $n_{ref}$  une densité électronique de référence ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour une raie atomique et  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour une raie ionique), A le paramètre d'élargissement ionique représentant l'importance des collisions ioniques dans l'élargissement de la raie, B un coefficient fixée à 0,75 pour une raie atomique et 1,2 pour une raie ionique, et enfin  $N_d$  le nombre de particules dans la sphère de Debye[73].

Nous pouvons ajouter pour terminer cette section que le modèle linéaire de l'élargissement Stark fournit une meilleure précision de la mesure de la largeur à mi-hauteur du profil de la raie élargie[70], [74]. C'est pourquoi l'Hydrogène, en particulier la raie  $H_\alpha$  de la série de Balmer (656,3nm), est couramment employé pour étudier l'évolution de la densité électronique au cours de l'expansion du plasma[75]–[77]. Par exemple, pour une densité électronique de  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , l'élargissement Stark de la raie  $H_\alpha$  est d'environ 0,88 nm.

### Prise en compte de l'élargissement instrumental

Quand bien même une transition serait parfaitement monochromatique, résultant en un spectre de type pic de Dirac, l'instrumentation de la mesure du signal LIBS entraîne en pratique un élargissement de la raie d'émission qui correspond alors à une convolution du profil intrinsèque de la raie avec la fonction d'appareil du spectromètre (FAP). Les paramètres impliqués dans cet élargissement sont principalement les largeurs des fentes d'entrée et de sortie et la focale du spectromètre, la diffraction du réseau ainsi que les diverses aberrations chromatiques. En utilisant une source lumineuse produisant des raies d'émissions de très faibles largeurs et en mesurant leur largeur à mi-hauteur, on peut alors estimer l'élargissement instrumental (de l'ordre du dixième de nanomètre pour notre spectromètre Czerny-Turner de longueur focale 500mm) qui peut être approximé par un profil Gaussien.

On peut également ajouter que ces différents élargissements d'une raie d'émission peuvent se combiner à l'auto absorption susceptible d'affecter cette même raie. En effet, lors de sa désexcitation, un atome libère un photon qui peut être absorbé par un atome du même type à son voisinage, résultant en une modification du profil de la raie d'émission, en particulier en

son centre. Sa mesure et ses conséquences sur le signal LIBS ont été largement discutées dans la littérature[78]–[81].

### Mesure de la densité électronique

Dans les conditions usuelles de la spectroscopie de plasma induit par laser, l'élargissement des raies d'émission est principalement dû aux élargissements Stark et instrumental. Par ailleurs, l'auto absorption peut être évitée en choisissant pour le diagnostic du plasma des raies adéquates, provenant la plupart du temps d'éléments mineurs, en trace ou bien de l'atmosphère ambiante. Dans ces conditions, il est possible d'estimer la densité électronique en utilisant comme modélisation du profil spectral de la raie d'émission sélectionnée un profil de Voigt, fruit de la convolution d'un profil Lorentzien (élargissement Stark) avec un profil Gaussien (élargissement instrumental) :

$$V(\lambda) = G(\lambda, \Delta\lambda^{Inst}) \otimes L(\lambda, \Delta\lambda^{Stark}) \quad 1.7$$

Dans le cas d'un élargissement Stark linéaire (pour les raies d'Hydrogène par exemple), la densité électronique du plasma peut être calculée selon la formule suivante :

$$n_e = 8,02 \times 10^{12} \left( \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad 1.8$$

avec  $\Delta\lambda_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur de la raie et  $\alpha_{1/2}$  est un paramètre numérique dépendant de la densité électronique et de la température d'excitation dont une valeur est donnée par *Griem* [69].

Si l'élargissement Stark est de type quadratique (de façon générale pour tous les atomes non hydrogénoïde), le calcul de la densité électronique est alors le suivant :

$$n_e = n_{ref} \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2\omega_{ref}} \quad 1.9$$

avec  $\omega_{ref}$  le paramètre d'impact électronique à la densité référence donnée  $n_{ref}$ .

### 1.2.2 Détermination de la température au sein du plasma

Il est possible d'estimer la température à partir de l'élargissement des raies, cependant cette méthode est bien moins efficace que celle consistant à considérer les différences d'intensités des raies d'émission d'un même élément. Nous évoquerons également le cas particulier du calcul de la température dans un plasma issu d'un échantillon polymère qui peut s'effectuer en considérant la température vibrationnelle des molécules.

#### Température électronique

La première manière de calculer la température électronique est la *méthode Boltzmann Plot (BP)*, dans laquelle les émissions d'une même espèce d'un élément émetteur (neutre ou ionique) sont mises en relation avec l'équation de Boltzmann[82], [83]. En effet, lorsque la température au sein du plasma croît, les atomes connaissent une plus grande agitation thermique, acquièrent de l'énergie et peuvent donc être excités à des niveaux de plus en plus élevés. Si le plasma est à l'équilibre thermodynamique, condition que nous discuterons par la suite, la distribution de ces niveaux d'excitation suit alors la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_i^Z}{N^Z} = \frac{g_i^Z}{U^Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i^Z}{k_B T}\right) \quad 1.10$$

Où  $Z$  correspond au degré d'ionisation de l'espèce considérée (0 et 1 représentent respectivement l'état neutre et de simple ionisation de l'atome),  $N_i^Z$ ,  $E_i^Z$  et  $g_i^Z$  sont la population, l'énergie et la dégénérescence des particules à l'état  $i$ ,  $N^Z$  le nombre total de particules,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $U^Z(T)$  est la fonction de partition de la particule dans l'état d'ionisation  $Z$  et la température  $T$  donnée par la relation :

$$U^Z(T) = \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i^Z}{k_B T}\right) \quad 1.11$$

En outre, l'intensité  $I^Z$  d'une raie d'émission correspondant à la transition entre un niveau supérieur  $j$  et un niveau inférieur  $i$  d'une particule dans l'état d'ionisation  $Z$  est donnée par :

$$I_{ij}^Z = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} N_i^Z \quad 1.12$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $\lambda_{ij}$  la longueur d'onde de la transition concernée,  $A_{ij}$  la probabilité de cette même transition. En utilisant les équations 1.10 et 11 on obtient finalement l'expression suivante :

$$\ln \left( \frac{I_{ij}^Z \cdot \lambda_{ij}}{g_i \cdot A_{ij}} \right) = - \frac{E_i^Z}{k_B T} + \ln \left( \frac{hc N^Z}{4\pi U^Z(T)} \right) \quad 1.13$$

L'utilisation de cette équation conduit au graphique (ou tracé) de Boltzmann où l'émission de plusieurs raies d'émissions est fonction de l'énergie du niveau supérieur de la transition. La température peut alors être déduite de la pente de la droite fournie par cette équation. Il est à noter qu'utiliser des transitions dont les niveaux  $i$  et  $j$  sont éloignées de façon importante donnera une mesure plus précise de la température électronique du plasma.

Si cette méthode a le mérite d'être simple, elle donne parfois des estimations de température très imprécises pour certains éléments (par exemple le carbone). Il est alors possible de ne plus considérer seulement les espèces ioniques ou atomiques d'un élément émetteur, mais bien les deux à la fois, c'est ce qu'on appelle la méthode *Saha-Boltzmann Plot (SBP)* [82], [84]. Lorsqu'un plasma se trouve à l'équilibre thermodynamique, les températures d'excitation  $T_{\text{exc}}$  et d'ionisation  $T_{\text{ion}}$  sont équivalentes. La première étant incluse dans l'équation de Boltzmann, la seconde dans celle de Saha, il est ainsi possible de combiner les distributions d'excitation de Boltzmann et d'ionisation de Saha pour calculer la température électronique, en considérant une température  $T \approx T_{\text{ex}} \approx T_{\text{ion}}$ . L'équation de Saha-Boltzmann peut s'écrire de la manière suivante :

$$\ln \left( \frac{I_{ij}^Z \cdot \lambda_{ij}}{g_i \cdot A_{ij}} \right) - z \ln \left( 2 \frac{(2\pi m_e k_B)^{3/2} \cdot T^{3/2}}{n_e h^3} \right) = \ln \left( \frac{hc N^0}{4\pi U^0(T)} \right) - \frac{E_i^Z + E_{\text{ion}}}{k_B T} \quad 1.14$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $n_e$  la densité électronique,  $N^0$  le nombre d'atomes neutres ( $Z=0$ ),  $U^0(T)$  la fonction de partition des atomes neutres et  $E_{\text{ion}}$  l'énergie d'ionisation.

On peut remarquer que pour  $Z=0$ , on retrouve la forme Boltzmann classique. De plus, et contrairement à l'équation de Boltzmann, l'exploitation de l'équation de Saha-Boltzmann nécessite de mesurer au préalable la densité électronique.



## Température moléculaire

Durant le refroidissement du plasma induit par laser, des processus de recombinaisons apparaissent et donnent lieu à la formation de molécules qui vont également être excitées et émettre un rayonnement. L'émission des molécules diatomiques va dans la plupart des cas se présenter sous la forme d'une bande moléculaire, due aux nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels des transitions électroniques de ces molécules. De nombreux travaux ont exploité les bandes moléculaires d'AlO sur cible d'Aluminium pour étudier la température moléculaire, notamment en considérant la bande d'émission  $B^2\Sigma^2 - X^2\Sigma^+$  [63], [85], [86] .

Nous nous attarderons cependant dans cette section au cas du calcul de la température moléculaire sur cible organique. La méthode la plus couramment utilisée dans cette situation consiste à calculer la température vibrationnelle de la molécule diatomique de CN[87], [88], en particulier la transition  $B^2\Sigma^2 - X^2\Sigma^+$  dont l'émission devient prédominante après quelques centaines de nanosecondes suivant l'impulsion laser. En considérant une molécule dans un certain niveau vibrationnel  $v'$  de l'état électronique supérieur passant à un niveau vibrationnel  $v''$  d'un état électronique inférieur avec une intensité d'émission  $I(v', v'')$ , il existe une relation entre la somme des intensités de toutes les bandes se trouvant dans un même niveau supérieur ou inférieur vibrationnel et le nombre de molécules dans ce niveau précis :

$$\sum_{v''} \frac{I(v', v'')}{v^4} \propto N_{v'} \quad 1.15$$

$$\sum_{v'} \frac{I(v', v'')}{v^4} \propto N_{v''} \quad 1.16$$

Avec  $v$  la fréquence,  $N_{v'}$  et  $N_{v''}$  les nombres de molécules dans les niveaux vibrationnels des états électroniques inférieurs et supérieurs. Dans un plasma à l'équilibre thermodynamique, on peut alors utiliser la distribution de Boltzmann pour évaluer la densité numérique à différents niveaux vibrationnels d'une molécule dans un état excité et établir la relation suivante[87], [89] :

$$\ln \sum_{v''} (\lambda^4 I_{v'v''}) = C_1 - G(v') \cdot \left( \frac{hc}{kT_{vib}} \right) \quad 1.17$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la transition( $v', v''$ ),  $C_1$  une constante,  $G(v')$  l'énergie vibrationnelle correspondant à l'état électronique supérieur  $v'$  et  $T_{vib}$  la température

vibrationnelle moléculaire. La pente de la droite représentant  $\ln \sum_{v''} (\lambda^4 I_{v'v''})$  en fonction de  $G(v')$  constitue alors une estimation de la température vibrationnelle moléculaire.

Nous pouvons ajouter ici deux précisions : il est souvent admis que les températures vibrationnelles et rotationnelles des molécules sont identiques, ou très proches ; dans ce cas  $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{rot}} \approx T_{\text{mol}}$  [88]. En outre, il est également possible de calculer la température moléculaire à partir d'une autre molécule très présente dans les plasmas induits sur cible organique, la molécule de C2[90], [91].

### 1.2.3 Principe et conditions de l'équilibre thermodynamique

#### **Principe de l'équilibre thermodynamique local (ETL)**

Un plasma induit par laser est principalement décrit par sa densité électronique et sa température. Les nombreux processus ayant lieu au sein du plasma impliquent cependant la présence de différentes températures :

- Température de radiation: elle correspond à la température émise par un corps noir, c'est-à-dire un plasma optiquement épais.
- Température des électrons : température correspondant à l'énergie cinétique des électrons dans le cas où leur distribution de vitesse est de type Maxwell.
- Température d'excitation : lorsque la température du plasma augmente, les particules du plasma peuvent avoir accès à des niveaux d'énergies supérieurs. La distribution de la population de ces niveaux d'excitation suit une loi de type Maxwell-Boltzmann caractérisée par la température d'excitation
- Température d'ionisation : La loi de Saha décrit la distribution des différents niveaux d'excitation d'un même élément et est caractérisée par la température d'ionisation.

Un plasma est dit à l'équilibre thermodynamique complet (ETC) lorsque toutes ces températures sont équivalentes, il peut alors être décrit par une température unique[92]. Dans cet état d'équilibre, il y a réversibilité des processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques[93]. Toutefois, dans le cas de la LIBS, le plasma n'émet pas un rayonnement de type corps noir. En effet, le plasma induit pas laser étant un phénomène transitoire et inhomogène non optiquement épais, la distribution d'énergie des photons ne suit plus la loi de

Planck : il y a perte radiative par émission de photons. Cependant, si cette perte est négligeable devant l'énergie mise en jeu dans les autres processus, il est alors toujours possible d'appliquer les équations de Boltzmann, de Saha et de Maxwell pour décrire le plasma : on parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL). Celui-ci revient donc à considérer que les processus radiatifs sont négligeables devant les processus collisionnels dans le plasma.

### Les conditions de l'ETL

Il existe deux principaux critères pour vérifier la validité de l'ETL d'un plasma induit par laser : le critère de la fonction de Maxwell de distribution d'énergie des électrons[94], [95] (EEDF, soit l'acronyme de *Electron Energy Distribution Function*) et le critère de McWhriter [96]–[99]. Le premier implique que :

$$n_e > 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad k_B T < 5 \text{ eV} \quad 1.18$$

Avec  $n_e$  la densité électronique du plasma,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du plasma. Le second, le plus répandu des deux et dénommé le critère de McWhriter, pose comme condition :

$$n_e (\text{cm}^{-3}) > 1,6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_m)^3 \quad 1.19$$

où  $\Delta E_m$  est l'écart entre les niveaux d'énergie supérieurs et inférieurs de la raie d'émission utilisée. Typiquement, pour un plasma à 10 000K, une densité électronique seuil de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  est obtenue. Comme nous le mentionnions, le critère de McWhriter est le plus couramment employé. Mais s'il constitue un critère nécessaire pour valider l'ETL, il n'en demeure pas moins qu'il n'est pas suffisant. En effet, le calcul sous-jacent à ce critère fait l'hypothèse d'un plasma stationnaire et homogène, ce qui n'est pas le cas en LIBS, où le plasma est à la fois inhomogène et transitoire.

Pour atteindre l'ETL dans un plasma transitoire, il est nécessaire que les temps caractéristiques des processus collisionnels ayant lieu au sein du plasma soient négligeables devant les temps caractéristiques d'évolution de la densité électronique et de la température. Cette condition restreint donc la plage temporelle durant laquelle l'ETL est valable. *Cristoforetti et al* [92] ont

alors intégré l'aspect transitoire du plasma induit par laser et proposé un nouveau critère, défini de la sorte :

$$\frac{T(t+\tau_{rel})-T(t)}{T(t)} \ll 1 \text{ et } \frac{n_e(t+\tau_{rel})-n_e(t)}{n_e(t)} \ll 1 \quad 1.20$$

avec  $\tau_{rel}$  le temps de relaxation thermodynamique du plasma[100]. Pour tenir compte de l'inhomogénéité spatiale du plasma, un autre critère requiert que la distance parcourue par une particule par diffusion, ou la distance de diffusion de la particule, soit négligeable devant la distance de variation de la température et de la densité électronique durant le temps de relaxation du plasma

$$\frac{T(x+\delta)-T(x)}{T(x)} \ll 1 \text{ et } \frac{n_e(x+\delta)-n_e(x)}{n_e(x)} \ll 1 \quad 1.21$$

où  $x$  est une position au sein du plasma et  $\delta = (D \cdot \tau_{rel})^{1/2}$  avec  $D$  le coefficient de diffusion[92]. En utilisant le critère de McWhirter et les deux critères complémentaires cités ci-dessus et tenant compte de l'aspect transitoire et inhomogène du plasma induit par laser, il est alors possible de vérifier de manière satisfaisante si un plasma est à l'ETL ou non.

## 1.3 L'analyse quantitative en LIBS

L'information lumineuse provenant de la désexcitation des particules émettrices du plasma peut être utilisée de différentes manières. Au-delà de permettre d'établir un diagnostic du plasma en évaluant sa température et sa densité électronique, cette émission s'avère précieuse pour obtenir des informations sur la nature de l'échantillon analysé. D'une manière qualitative d'une part, en renseignant sur la présence ou l'absence d'un élément spécifique, mais également de manière quantitative, en corrélant l'intensité d'une (ou plusieurs) raie(s) et la concentration de l'élément ayant émis cette raie dans l'échantillon.

### 1.3.1 Droite d'étalonnage

La LIBS étant une technique pas ou peu destructive, elle en devient logiquement un candidat à l'analyse quantitative. Dans ce but, l'étude des spectres LIBS peut se faire selon diverses approches :

- Etalonnage externe[101] : cette technique, que nous utiliserons dans le chapitre 2, nécessite de travailler avec des échantillons certifiés ayant la même matrice et une composition élémentaire similaire à celle de l'échantillon.
- Etalonnage interne[102] : basée sur la présence (naturelle ou ajoutée) d'un élément étalon en quantité unique. Le dosage ne se fait alors plus de façon absolue à partir d'une droite d'étalonnage, mais de façon relative par rapport à cet étalon interne.
- Analyse chimiométrique[103]–[105] : utilisation des outils statistiques pour extraire à partir de données expérimentales à  $n$  dimensions des informations pertinentes ; dans ce cas un modèle prédictif. 3 techniques chimiométriques couramment utilisées en LIBS sont l'ACP (Analyse en Composante Principale), la régression PLS (Partial Least Squares) et les réseaux de neurones.
- Analyse autocalibrée, ou *Calibration-Free (CF)*[75], [106]–[108] : méthode basée sur la corrélation entre les spectres LIBS expérimentaux et la modélisation de l'émission d'un plasma en ETL. Une itération informatique permet de comparer les spectres mesurés et calculés pour aboutir à la composition élémentaire de l'échantillon analysé.

Cette section sera à présent focalisée sur la méthode de l'étalonnage externe, que nous avons utilisé dans la partie II de ce rapport. D'une manière générale, cette méthode vise à prédire à partir d'un jeu de variables expérimentales  $x$ , par exemple l'intensité d'une raie d'émission d'un élément des étalons, la valeur d'une inconnue  $i$ , dans ce cas la concentration de ce même élément dans un échantillon inconnu. L'étalonnage externe se déroule alors en trois étapes :

1. Les spectres relatifs à l'élément à quantifier sont enregistrés pour tous les étalons et l'intensité de la raie (ou de plusieurs raies) est tracée en fonction de la concentration de l'élément dans les étalons. Ceci nous permet d'en déduire une fonction, dans la majorité des cas de type linéaire  $y=f(x)$ . Un exemple de droite d'étalonnage est donné en figure 1.3, issue du dosage du baryum dans une matrice de tétraborate de lithium (Ba II, 455,403 nm).
2. La seconde étape consiste ensuite à enregistrer le spectre provenant de l'échantillon inconnu et à extraire l'intensité de(s) la raie(s) choisie(s) précédemment selon le même protocole.

3. Il ne reste alors plus qu'à injecter la valeur de cette intensité dans la droite d'étalonnage fournie par l'étape 1 afin de déduire la concentration de l'élément à quantifier dans l'échantillon inconnu.

La régression (linéaire ou quadratique) se fait principalement par la méthode des moindres carrés. Basée sur une analyse statistique, elle implique cependant des incertitudes sur le résultat. Afin d'évaluer les performances de l'étalonnage et par conséquent celles de la prédiction, plusieurs paramètres peuvent être considérés. Le premier, de façon générale le plus connu quand il s'agit d'étalonnage, est le *coefficient de corrélation*  $r$  (ou coefficient de détermination). Ce coefficient permet de vérifier si le modèle de régression choisi est pertinent pour décrire la relation entre deux variables  $x$  et  $y$ , dans notre cas entre la concentration d'un élément dans les étalons et l'intensité d'émission d'une raie associée à cet élément. Il est défini par :

$$r = \frac{cov(y,x)}{S_y S_x} \quad 1.22$$

où  $cov(y,x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - y_m)(x_i - x_m)$ . Dans cette définition,  $n$  est le nombre d'étalons,  $x_i$  et  $y_i$  la concentration d'un élément et l'intensité de sa raie associée pour l'étalon  $i$  ( $1 \leq i \leq n$ ),  $x_m$  et  $y_m$  les moyennes des concentrations et des intensités mesurées, et enfin  $S_x$  et  $S_y$  les déviations standards pour les valeurs  $x$  et  $y$ . Dans le cas d'un étalonnage linéaire, le coefficient de corrélation est équivalent au coefficient de corrélation de Pearson :

$$r = \frac{\sum(x_i - x_m)(y_i - y_m)}{[\sum(x_i - x_m)^2 \sum(y_i - y_m)^2]^{1/2}} \quad 1.23$$

A noter que pour la calibration en LIBS, une valeur de  $r^2$  supérieure à 0,99 est considérée comme satisfaisante. Si ce coefficient permet de confirmer ou infirmer la validité d'un modèle de régression choisi, il est toutefois couramment admis qu'il ne peut à lui seul représenter la qualité dudit étalonnage. Pour cela, il est possible d'utiliser *l'incertitude qu'induit la régression* sur la mesure de la concentration d'un élément sur un échantillon inconnu.

Imaginons une régression linéaire de type  $y=ax+b$  : cette régression donne une incertitude sur les valeurs de  $a$  et  $b$  qui a pour conséquence de fournir un intervalle de confiance pour chaque valeur de  $y$ , défini par :

$$y = ax + b \pm t \times \sigma_{res} \left[ \frac{1}{n} + \frac{(x-x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2} \right]^{1/2} \quad 1.24$$

avec  $\sigma_{res}$  l'écart type résiduel et  $t$  le coefficient de Student définissant un niveau de confiance (typiquement 95%). Appliqué en chaque point de la droite de régression, on obtient une hyperbole de confiance entourant la droite. En considérant par la suite le nombre de répliques  $p$  réalisées pour obtenir les valeurs des intensités, on peut alors définir des bandes de prédiction plus étroites que les bandes de confiance et données par l'équation :

$$y = ax + b \pm t \times \sigma_{res} \left[ \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x-x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2} \right]^{1/2} \quad 1.25$$

Lorsque nous mesurons une intensité moyenne  $y_{inc}$  pour un élément d'un échantillon inconnu, la droite d'étalonnage nous permet d'en déduire une concentration  $x_{inc}$ . Les bandes de prédiction donnent alors, pour un niveau de confiance déterminé, deux valeurs  $x_1$  et  $x_2$  (figure 1.3) définissant un intervalle d'incertitude sur la déduction de la concentration inconnue :

$$x_2 = x_{inc} + \frac{t \cdot \sigma_{res}}{a} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \quad x_1 = x_{inc} - \frac{t \cdot \sigma_{res}}{a} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \quad 1.26$$

L'incertitude de la mesure en % de la concentration inconnue est alors donnée par  $\frac{x_2 - x_1}{x_{inc}}$ . Cette incertitude constitue un bon moyen pour évaluer la qualité de l'étalonnage.

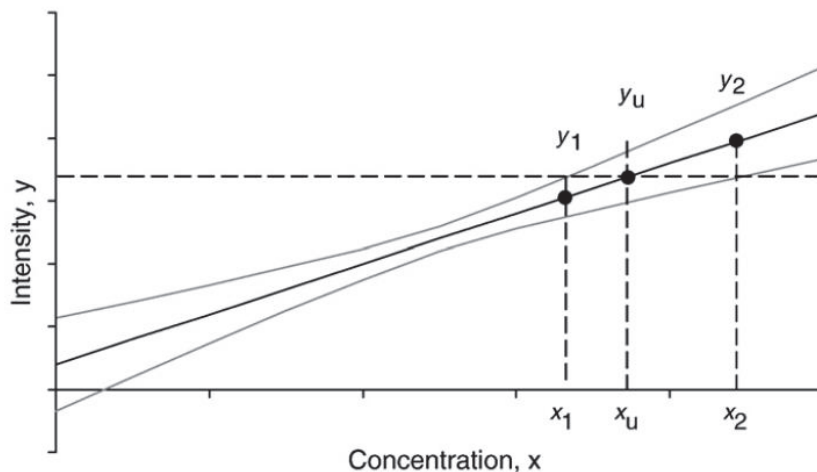


Figure 1.3 Exemple de droite d'étalonnage entourée des bandes de prédiction. Elles permettent de déduire de la mesure de l'intensité dans l'échantillon inconnu (ici  $y_u$ ) une estimation de la concentration ( $x_u$ ) avec l'incertitude associée à cette estimation. Figure tirée de [109].

Nous terminerons cette section en mentionnant les concepts de Limite de Détection (LdD) et de Limite de Quantification (LdQ). Ces limites correspondent respectivement à la plus faible quantité d'analyte que l'on peut distinguer du bruit de fond et à la plus faible quantité d'analyte que l'on peut quantifier, dans les deux cas avec une incertitude raisonnable et selon une méthodologie analytique déterminée. Comme le souligne *Mermet* [110], ces concepts sont compliqués à exploiter correctement. Ils dépendent de nombreux paramètres comme la fiabilité de l'instrumentation, la qualité des échantillons ou la gamme de concentration de l'étalonnage. De plus, ils peuvent s'exprimer analytiquement de différentes manières suivant que l'on considère la déviation standard du bruit de fond proche de la raie étudiée, la déviation standard relative du signal net (après correction de la ligne de fond), la détermination graphique à partir de la droite d'étalonnage, la méthode MDL (Method Detection Limit) ou l'incertitude de l'estimation de la concentration. Chacune de ces méthodes possèdent ses avantages et inconvénients et le choix d'une plutôt qu'une autre est encore sujet à discussions.

Nous emploierons dans ce rapport la méthode la plus courante aujourd'hui, à savoir la méthode dite  $3s$ . Dans cette approche, la définition de la LdD reste arbitraire, car dépend du taux de risque choisi pour décider si un signal détecté est dû à l'analyte ou non : ici tout signal au-dessus du seuil de  $3.\sigma_b$  avec  $\sigma_b$  l'écart type du bruit de fond, aura 99% de chance d'être dû à la présence effective de l'analyte. Elle présuppose également que les fluctuations du bruit de fond soient de type Gaussien, ce qui n'est pas toujours le cas et constitue donc une limite de la méthode  $3s$ . Cette méthode est cependant facile à mettre en œuvre et à exploiter, les LdD et LoQ étant définis de la manière suivante :

$$LdD = \frac{3.\sigma_b}{s} \text{ et } LdQ = \frac{10.\sigma_b}{s} \quad 1.27$$

avec  $\sigma_b$  l'écart type du bruit de fond près de la raie d'intérêt et  $s$  la pente de la droite d'étalonnage.

Nous évaluerons les performances analytiques de notre système LIBS dans le chapitre 2 et verrons notamment que la LIBS permet de réaliser des étalonnages sur une large gamme de concentration en une seule fois, même si cela a pour conséquence de fournir des LdD et LdQ relatives à la gamme étudiée, qui ne sont pas donc les valeurs absolues théoriques du système expérimental.



### 1.3.2 Effet de matrice et autoabsorption

La technique d'étalonnage externe que nous avons choisie pour nos expériences est, dans le cas de la LIBS, sensible à deux effets majeurs qui nuisent à la qualité de l'étalonnage : l'effet de matrice et l'autoabsorption. Le premier est lié au fait qu'une même concentration d'analyte dans deux matrices différentes (par exemple du titane dans du verre et dans un polymère) peut conduire à deux intensités d'émission différentes et mener par conséquent à des droites d'étalonnage différentes selon la matrice pour les mêmes conditions expérimentales. Cela peut être lié à des températures de plasma différentes[111] ou à une variabilité du volume de matière ablaté. En effet, l'ablation laser en régime nanoseconde est dépendante des propriétés physico-chimiques du matériau (coefficient d'absorption, conductivité thermique et/ou électrique...), deux matériaux différents vont donc très probablement mener à deux volumes d'ablation distincts. Au final, les pentes des droites d'étalonnage d'un analyte provenant de matrices disparates vont varier et fausser les analyses quantitatives. Il est cependant possible de remédier à l'effet de matrice par une normalisation du signal collecté, qu'elle soit réalisée par rapport à un élément de la matrice elle-même, la température, le volume de matière ablaté ou autre.

L'autoabsorption est la conséquence d'une spécificité du plasma LIBS, celui-ci n'est pas optiquement épais. Si cette particularité est fondamentale pour l'existence même de la LIBS, en ce sens qu'elle permet aux photons de s'échapper du plasma et donc d'être collectés pour analyses, elle peut également mener à l'absorption d'un photon émis par un autre élément au voisinage de sa trajectoire. Dans ce cas, la raie correspondant à la longueur d'onde de ce photon est élargie et son intensité sous-estimée. Il est à noter que la raie autoabsorbée est parfois reconnaissable par son « creusement » au niveau de sa partie centrale. D'un point de vue analytique, les intensités issues des étalons ne vont plus suivre une tendance linéaire : les hautes concentrations engendrant un signal sous-estimé, l'ancienne droite d'étalonnage devient une courbe adoptant un comportement quadratique (figure 1.4). Il est possible de limiter l'autoabsorption de façon empirique par un choix adapté de la raie d'émission : il faut pour cela éviter autant que possible les raies résonantes et celles provenant d'un atome dont la probabilité de transition est élevée. Si l'autoabsorption est quand même présente, il est alors possible d'en tenir compte en choisissant une régression quadratique et non plus linéaire comme modèle d'étalonnage.

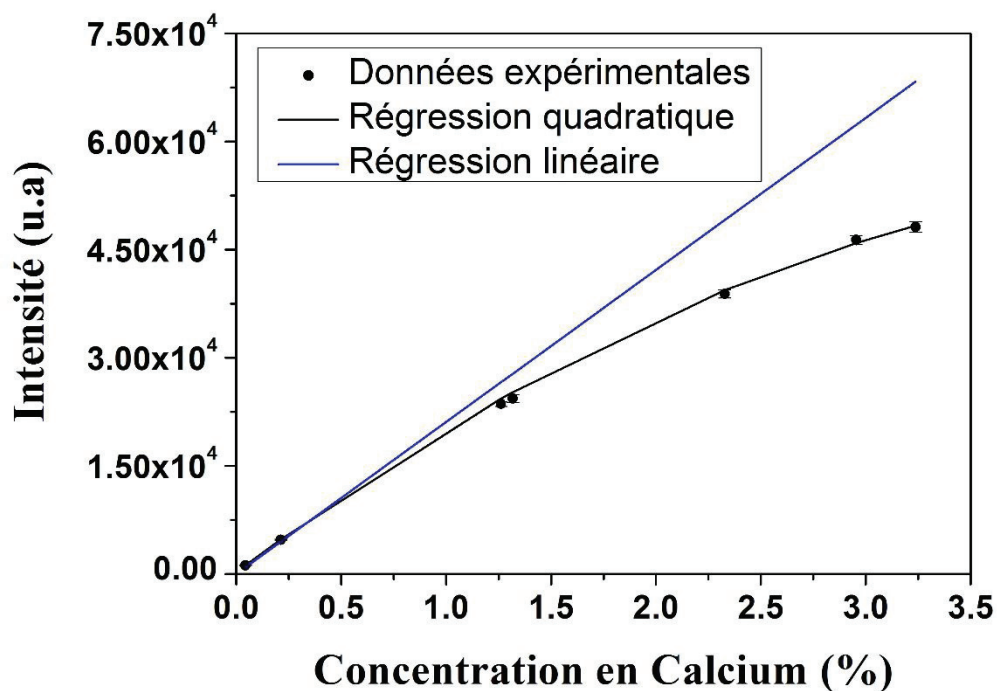


Figure 1.4 Illustration des conséquences combinées de l'effet de matrice et de l'autoabsorption. La droite bleue représente une régression linéaire provenant du dosage du calcium dans une matrice de verre. Les points noirs sont les données expérimentales du dosage de la même raie dans la même gamme de concentration sur un verre différent et la ligne noire est la régression quadratique associée à ces données.

### 1.3.3 Introduction à la CF-LIBS

Comme nous l'avons évoqué, l'étalonnage externe est très sensible à l'effet de matrice. La LIBS autocalibrée, ou Calibration-Free LIBS, est une procédure permettant de s'affranchir de cette difficulté. Mentionné initialement par *Ciucci et al* [112], elle offre un moyen d'effectuer des analyses quantitatives sur des échantillons particulièrement complexes et inhomogènes. L'idée générale est de considérer chaque mesure d'intensité comme auto-suffisante, ne nécessitant donc pas de référence à une courbe d'étalonnage. La LIBS autocalibrée requiert toutefois de poser quatre hypothèses :

1. L'ablation doit être stœchiométrique. *Russo et al* ont montré que cette condition est remplie pour des densités d'énergie supérieures au GW/cm<sup>2</sup> [113], ce qui est généralement le cas en régime nanoseconde.
2. Le plasma doit être à l'ETL.
3. Le plasma doit être optiquement fin.
4. Le plasma est uniforme.

Lorsque ces conditions sont remplies, les équations de Boltzmann et de Saha indiquent que la connaissance de la température, de la densité électronique et des données spectroscopiques des raies étudiées permettent de déterminer les populations des niveaux d'énergies de toutes les espèces. Il est alors possible de relier l'intensité d'une raie  $I_r$  mesurée à la population du niveau supérieur de la raie par :

$$I_r = F C_x \frac{hc}{\lambda} A_{ij} \quad 1.28$$

où  $A_{ij}$  est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition  $ij$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière,  $\lambda$  la longueur d'onde de la transition,  $C_x$  est la concentration de l'espèce  $x$ , et  $F$  un facteur expérimental dépendant de  $\lambda$ . En prenant plusieurs raies d'émission et en combinant l'équation 1.28 à l'équation de Boltzmann, nous pouvons tracer une droite de Boltzmann dont l'ordonnée à l'origine est donnée par :

$$y_x = \ln\left(\frac{F C_x}{U_x(T)}\right) \quad 1.29$$

avec  $U_x(T)$  est la fonction de partition de l'espèce  $x$ . Le facteur  $F$  peut être obtenu en normalisant à 1 la somme des concentrations de tous les éléments présents dans l'échantillon :

$$\sum_x C_x = \frac{1}{F} \sum_x U_x(T) e^{y_x} = 1 \quad 1.30$$

Une fois  $F$  déterminé, l'équation 1.29 permet de déterminer la concentration (volumique) de chaque élément  $C_x$ . Enfin, nous ajouterons qu'il est également possible de remonter à la concentration des espèces si l'on connaît la densité électronique du plasma. Dans ce cas, la densité de population  $N_x$  (proportionnel à  $C_x$ ) de toutes les espèces peut être calculée à partir d'une densité électronique choisie arbitrairement, en général autour de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . La somme de ces populations donne alors une nouvelle valeur de la densité électronique et de manière itérative, la densité électronique converge[112].

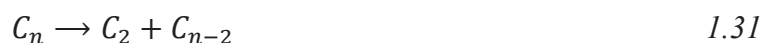
L'analyse quantitative par la méthode autocalibrée permet en théorie d'obtenir de bonnes performances analytiques, même en présence d'échantillons complexes. En pratique, elle rencontre certains obstacles[108], [114] comme le choix des raies d'intérêts, l'erreur associée aux probabilités des transitions ou aux données spectroscopiques pour certains éléments (notamment les gaz rares).

## 1.4 Formation moléculaire dans les matériaux organiques sous atmosphère ambiante

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le refroidissement du plasma lors de son évolution temporelle mène à la formation de molécules à travers des recombinaisons. Ces molécules peuvent également provenir directement de la matrice par ablation photochimique. Dans le cas particulier de l'ablation sur cible organique, les deux molécules diatomiques les plus observées sont C<sub>2</sub> et CN, qui le seront aussi dans la partie III de ce rapport. Nous allons dans cette section tenter de comprendre, à la lumière de la littérature abondante sur ce sujet, les processus de formation de ces deux molécules dans le cadre d'un plasma induit sur un échantillon organique sous atmosphère ambiante. Nous précisons que nous n'évoquerons que le cas de l'ablation en régime UV nanoseconde. En effet, l'étude de l'émission moléculaire sur cible organique est moins pertinente en IR du fait qu'à faible fluence, la production de molécules est peu efficace et qu'aux hautes fluences, une importante partie du faisceau est absorbée par le plasma, réduisant de fait l'interaction laser-matière[115].

### 1.4.1 Les molécules natives

Plusieurs études ont mis en avant le rôle de la fluence du laser dans les processus de formation moléculaire[116], [117]. Une fluence faible (mais au-dessus du seuil d'ablation) diminuera l'interaction entre le plasma et l'air et favorisera par conséquent l'apport de molécules natives par ablation photochimique. Dans ce cas, des groupements de carbone C<sub>n</sub> (n ≥ 2) sont arrachés de la matrice et sont ensuite fragmentés par collision avec des électrons de grande énergie[118] :



Ce scénario de fragmentation de longues chaînes carbonées est confirmé par les travaux de St-Onge et Portnov [119], [120] ainsi que par des études réalisées en fluorescence induite par laser (LIF, Laser Induced Fluorescence)[121].

La molécule de CN provient généralement de l'interaction du plasma avec l'atmosphère ambiante. Cependant, certains échantillons contiennent de l'Azote dans leur matrice, ce qui est le cas notamment des polymères de type Polyamide (cf partie III) qui possèdent des liaisons CN natives. *Baudelet et al* ont pu mettre en évidence l'émission de ces groupements CN natifs [122]. En étudiant l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission de la bande moléculaire

CN du système Swan autour de 388 nm pour plusieurs fluences en régime UV nanoseconde, il a été observé une décroissance monotone de la population de CN aux basses fluences (figure 1.5), témoignant qu'aucune recombinaison n'a lieu et que les molécules de CN proviennent alors de la matrice. Lorsque la fluence augmente, la population va dans un premier temps croître, passer par un maximum avant de diminuer, ce qui met en lumière l'apparition du processus de recombinaisons pour la formation de CN.

Il apparaît ainsi que, dans le cadre de la spectroscopie de plasma induit par laser sous atmosphère ambiante, l'étude des matériaux organiques est plus pertinente aux basses fluences en UV. Ces fluences favorisent l'émission de molécules natives qui sont caractéristiques de la matrice, ce qui peut s'avérer primordial dans le cas de l'identification de certains matériaux organiques (polymères, bactéries...).

### 1.4.2 Molécules issues des processus de recombinaisons

Lorsque la fluence est suffisante, une atomisation partielle à quasi-complète est présente au sein du plasma, rendant ainsi disponibles de nombreux atomes C ou ion  $C^+$ . La population de  $C_2$  provient alors majoritairement des recombinaisons des atomes de carbone dans les zones de plus basse température du plasma[123], [124] :



La population de  $C_2$  peut également provenir de la dissociation de molécules de CN (natives ou recombinaisons), mais l'importante émission de  $C_2$  en absence de CN, par exemple par l'ablation de graphite sous gaz d'Argon, montre que la réaction 1.32 est prédominante dans le processus de formation de  $C_2$  par recombinaisons. En outre, les réactions 1.31 et 1.32 ne sont pas exclusives et, à moins de travailler à des fluences particulièrement élevées ou faibles, fragmentation de groupements  $C_n$  et recombinaisons d'atome de carbone sont considérées comme les deux processus dominants se déroulant au sein du plasma induit par laser sur cible organique en régime UV nanoseconde.

Lorsque la matrice ne contient pas de liaisons CN natives, toute émission de cette molécule provient nécessairement de recombinaisons. En suivant l'évolution temporelle de l'émission de CN,  $C_2$  et C d'un plasma induit sur une cible de graphite, *St-Onge et al* [120] ont remarqué que leurs comportements étaient corrélés. De la même façon, *Acquaviva et al* ont mis en évidence

le lien entre la croissance de la bande CN (0,0) à 388,3nm et la décroissance de la bande C2 (0,0) à 516,5nm[125]. Ils en ont alors déduit le mécanisme suivant :



où  $E_{kin}$  et  $E'_{kin}$  sont les énergies cinétiques des espèces considérées. Ce processus est généralement considéré comme la réaction de formation de CN principale et a été confirmé par de nombreuses études [126]–[129]. Cependant il a été remarqué que des molécules de CN se forment même en absence de C2, prouvant que d'autres mécanismes peuvent entrer en jeu dans la formation de CN.

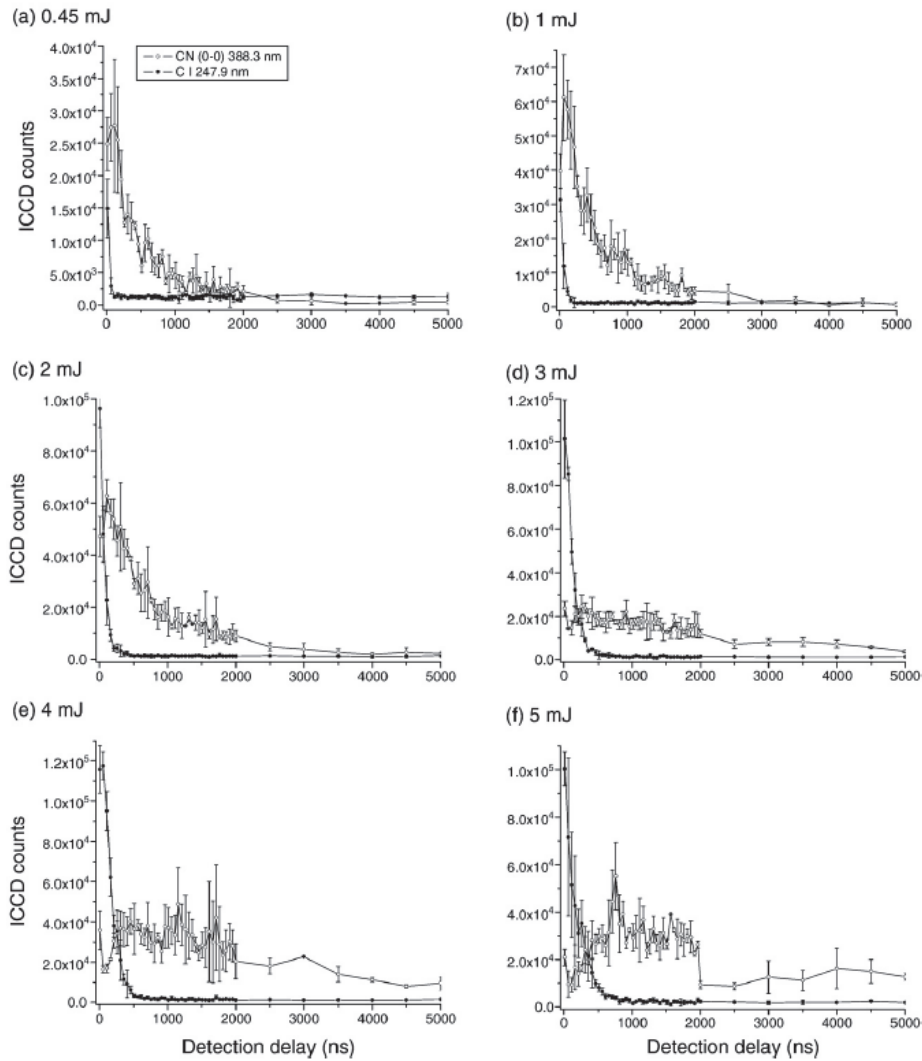
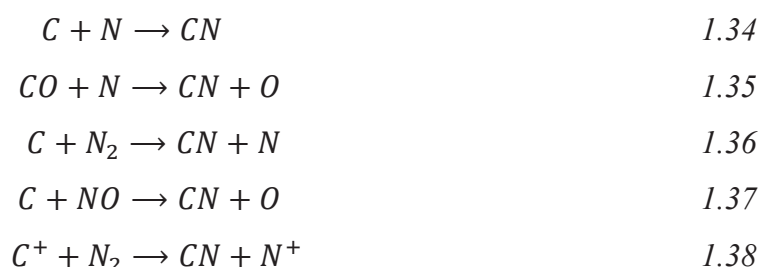


Figure 1.5 Evolution temporelle de la bande moléculaire Swan autour de 388,3nm et de la raie de carbone à 247,9nm dans le cas d'une ablation UV nanoseconde sur un échantillon de nylon (type Polyamide) et pour plusieurs énergies du laser. Ce graphe, issu de [122], met en lumière les différentes origines de la population de CN.

Les contributions de divers auteurs[116], [130]–[133] permettent de conclure que la population de CN peut provenir des réactions de recombinaisons suivantes :



En résumé, les molécules carbonées diatomiques C2 et CN au sein du plasma induit par laser sur des cibles organiques en régime UV nanoseconde, sont engendrées suivant plusieurs mécanismes :

1. Fragmentations de groupements de grande taille dissociés successivement par collisions en une multitude de molécules diatomiques.
2. Recombinaisons préférentielles au sein du plasma atomisé. Les atomes libres provenant de la matrice profitent des zones plus froides du plasma pour se recombinaisonner entre eux.
3. Recombinaisons par interaction avec l’atmosphère, favorisées aux hautes fluences laser.

L’observation en spectroscopie de C2 et CN dans les matériaux organiques a démontré son intérêt dans des domaines variés, en particulier pour l’identification des matrices. On peut citer le cas de l’analyse des plastiques[134]–[136], des explosifs[137]–[139], ou bien des bactéries[140], [141]. Le chapitre III de ce rapport sera dédié à l’observation de ces molécules, non pas en spectroscopie, mais en imagerie. On verra notamment que les différences dans les mécanismes de formation de C2 et CN influent sur la distribution spatiale de ces mêmes espèces moléculaires.

# ***PARTIE II***

**Développement et validation d'un  
banc d'essai polyvalent de  
spectroscopie et d'imagerie de  
plasmas induits par laser**



## ***CHAPITRE 2.***

### ***Développement d'un système LIBS nouvelle génération avec validation par analyse quantitative sur verre***

La partie précédente a introduit l'état de l'art de la spectroscopie de plasma induit par laser. Nous allons dans ce chapitre traiter du développement au sein du CRITT Matériaux Alsace en collaboration avec l'Institut Lumière Matière de Lyon d'un instrument LIBS doté de divers outils permettant un contrôle accru de la formation du plasma induit par laser et par conséquent menant à des analyses LIBS plus fiables. Nous verrons en particulier l'apport de ce nouvel instrument dans le cas de l'analyse quantitative, encore considérée comme un point faible de la LIBS. Le gain pour le CRITT et l'ILM est double : tout d'abord prouver à travers ce prototype que l'analyse LIBS peut être fiable et performante et qu'elle s'inscrit dans un projet d'amélioration continue. De plus cela permettra de fournir aux deux partenaires un outil polyvalent, pouvant aussi bien mener des analyses élémentaires performantes qu'être un outil d'investigation pour la recherche fondamentale en LIBS.

#### **2.1 Contexte général et description du montage expérimental**

##### **2.1.1 La LIBS dans le contexte du CRITT Matériaux Alsace**

###### **La LIBS au CRITT**

Nous l'avons vu dans le chapitre 1, la LIBS séduit et se répand de plus en plus grâce sa grande adaptabilité à de nombreuses applications [38], [142]–[144]. Elle permet en outre une analyse rapide, sans contact, ne nécessitant pas (ou très peu) de préparation d'échantillons. Pourtant son rapide développement est contrasté par des défauts encore récurrents : en effet si la LIBS est largement employée pour des analyses qualitatives[145]–[147], son efficacité dans le domaine de la quantification reste encore à prouver. De plus, cette technique est fortement dépendante

de la stabilité du plasma induit par laser, elle-même liée à de nombreux paramètres comme le laser ou le milieu environnant[148]–[151]. Dans ce contexte, le CRITT Matériaux Alsace dont l'activité se concentre autour des verres, polymères céramiques et poudres (à travers notamment des expertises, analyses, caractérisations ou contrôles de production), s'est naturellement intéressé à la LIBS[152]. Il s'est dans un premier temps doté d'équipements commerciaux de la société IVEA (figure 2.1) comme la MEEP, dont le couplage LIBS et microscope optique permet d'obtenir des résolutions spatiales analytiques de l'ordre de la dizaine de microns, l'EasyLIBS, système conçu pour l'analyse in-situ[15], [153], ou la MobiLIBS, système de laboratoire transportable offrant la possibilité d'étudier tous les types d'échantillons (solides, liquides, matériaux opaques..). Cela a par la suite conduit au développement d'un démonstrateur pour le tri des plastiques, le projet WEELIBS (figure 2.2), mené en partenariat entre le CRITT et IVEA et dont le but était de démontrer la faisabilité du traitement des DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques) par la technique LIBS.



Figure 2.1 Instruments LIBS de la société IVEA acquis par le CRITT Matériaux Alsace : l'EasyLIBS (en haut à gauche) la MEEP (en haut à droite) et la MobiLIBS (en bas)



Figure 2.2 Prototype WEEELIBS développé au CRITT Matériaux Alsace en partenariat avec IVEA dans le cadre d'un projet européen Life+ entre juin 2012 et décembre 2014.

Parallèlement, le CRITT Matériaux Alsace s'est associé à l'Institut Lumière Matière de Lyon pour proposer un sujet de thèse CIFRE dont ce rapport constitue la finalité. Profitant des connaissances de l'ILM en physique des plasmas et instrumentation optique et de l'expertise du CRITT dans le domaine des matériaux, cette thèse avait un double objectif : développer un instrument LIBS de nouvelle génération doué de performances analytiques accrues et mener des investigations fondamentales dans le domaine de l'imagerie spectroscopique pour l'analyse de plastiques.

### **Idee de départ**

Le premier travail de cette thèse, correspondant chronologiquement à sa première moitié (janvier 2013-juillet 2014), a donc été consacré à la conception et à la caractérisation de ce nouvel outil LIBS. L'idée fut très simple : intégrer autour d'un système d'ablation classique constitué d'un laser, d'optiques de focalisation et de collection ainsi que d'un spectromètre, des dispositifs de contrôle destinés à maîtriser le processus de formation du plasma induit par laser et en conséquence améliorer la répétabilité et la reproductibilité du signal LIBS. Ces critères sont en effet indispensables pour mener des analyses élémentaires performantes et constituent à l'heure actuelle un point faible majeur de la LIBS comparé aux techniques d'analyses de laboratoire existantes. Le tableau 2.1 résume justement les avantages et inconvénients de deux de ces techniques présentes au CRITT et aujourd'hui largement répandues, la Fluorescence X et l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy), et établit un

parallèle avec les qualités et défauts communément reconnus de la LIBS. La Fluorescence X et l'ICP-OES sont des techniques maîtrisées depuis de nombreuses années et font partie intégrante du paysage des laboratoires d'analyse à travers le monde. Elles offrent des niveaux de sensibilité et de répétabilité qui en font des références pour l'analyse élémentaire. Toutefois, l'obtention de tels résultats nécessite souvent une préparation fastidieuse de l'échantillon pouvant prendre plusieurs heures, que ce soit par la technique de la perle fondue ou par mise en solution par attaque acide, et parfois un travail sous vide ou sous gaz (Hélium, Argon). En outre, les éléments légers comme le Lithium, le Bore, l'Hydrogène ou même les organiques tels que le Carbone, l'Azote ou l'Oxygène sont difficilement détectables. Enfin, ce sont des techniques relativement coûteuses en comparaison de la LIBS.






	 Fluorescence X	 ICP-OES	 LIBS
	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Analyse rapide</li> <li>-Analyse d'échantillons très variés</li> <li>-Technique mature et maîtrisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Analyse rapide</li> <li>-Analyse multi-élémentaire</li> <li>-Extrême sensibilité (de l'ordre du ppt)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Analyse rapide</li> <li>-Analyse multi-élémentaire</li> <li>-Pas ou peu de préparation d'échantillon</li> <li>-Peu destructif</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Préparation de l'échantillon</li> <li>-Travail sous vide ou sous Hélium</li> <li>-Pas de détection des éléments légers</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Préparation de l'échantillon</li> <li>-Calibration régulière nécessaire</li> <li>-Sensibilité limitée pour les éléments volatils</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Effets de matrice</li> <li>-Analyse quantitative</li> <li>-Répétabilité des mesures</li> </ul>

Tableau 2.1 Liste (non exhaustive) des avantages et inconvénients des techniques de Fluorescence X et d'ICP-OES, comparés à ceux attendus de la LIBS

Ainsi, alors que ces techniques sont déjà à maturité et présentent dès lors moins de perspectives d'évolution, l'amélioration continue du laser depuis son invention en 1960 a fait de la LIBS une alternative crédible. Procurant elle aussi une analyse rapide, elle possède l'avantage d'être une technique sans contact ne nécessitant pas de préparation, et donc potentiellement applicable à tout type d'échantillons dans de nombreux environnements[19], [154]–[156], y compris les plus hostiles. La LIBS peut détecter tous les éléments, du plus léger au plus lourd et est très peu destructive. Cependant, et comme nous l'avons mentionné un peu plus en amont, la répétabilité et plus encore la reproductibilité du signal LIBS sont encore perfectibles[157]. C'est pourquoi nous avons mis en œuvre le développement d'un nouvel outil LIBS dont nous allons donner un aperçu global avant de détailler un par un les dispositifs mis en place pour améliorer la technique LIBS.

### 2.1.2 Description de l'unité LIBS

Nous allons dans cette section donner un aperçu général de la partie centrale du système LIBS développé au sein du CRITT Matériaux Alsace, les rôles de chacun des dispositifs de contrôle seront détaillés par la suite. Cette partie centrale, que nous appelons Unité LIBS, est modulable et en particulier utilisable avec différents lasers et spectromètres suivant le but qui lui est alloué. La figure 2.3 est une modélisation 3D de cette Unité LIBS où plusieurs parties peuvent être distinguées : un porte échantillon avec ses moteurs, une ligne d'injection du laser, deux lignes de collections (latérale et axiale), un éclairage LED et un pointeur laser. Les optiques et matériels dévolus à chacune de ses parties vont à présent être détaillés.

#### **Porte échantillon et ses moteurs**

Le porte échantillon est une plateforme de 9cm sur 9cm avec une partie centrale circulaire dévissable de 5cm de diamètre qui permet de s'adapter à la hauteur de certains échantillons particulièrement grands. Il est fixé à un support 3 axes permettant la translation de la plateforme selon les trois directions x, y et z. Ces translations s'effectuent grâce à trois moteurs OWIS offrant une course maximale de 10cm et une précision de 10 $\mu$ m, et peuvent être contrôlés manuellement avec un joystick ou bien pilotés informatiquement par un logiciel développé sous LabVIEW intégrant toutes les parties de l'Unité LIBS et qui sera détaillé ultérieurement. Enfin,

le porte échantillon possède deux vis réglables autorisant l'inclinaison de la plateforme selon deux directions, ce qui permet de corriger d'éventuels défauts de planéité de l'échantillon.

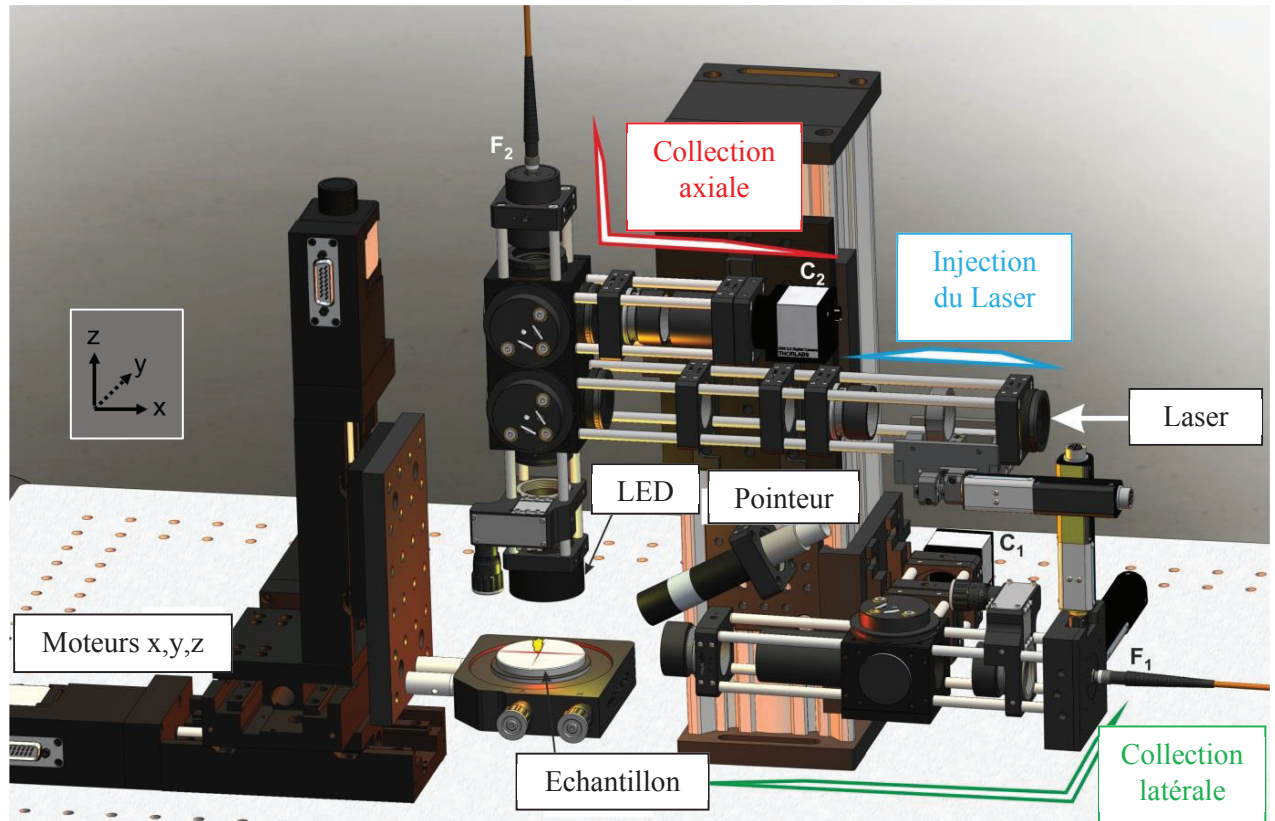


Figure 2.3 Modélisation 3D de l'Unité LIBS développée pour les travaux de cette thèse. Cette unité propose plusieurs configurations suivant le type de spectromètre ou laser utilisé. Figure tirée de [158]

### Ligne d'injection du laser

Le laser entre dans l'Unité LIBS selon l'axe x défini sur la figure 2.3 par un jeu de deux lentilles  $L_1$  et  $L_2$  de focales respectives -50 mm et 100 mm élargissant le diamètre du faisceau avant sa focalisation sur la cible. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir diélectrique M avant d'être focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille  $L_3$  de focale 75mm. Toutes les lentilles sont en silice fondue et traitées pour la transmission UV. La lentille  $L_1$  est montée sur un support motorisé offrant une translation sur une distance de 30mm. Ceci permet d'ajuster finement la position de la focalisation du laser à la surface de l'échantillon avec une précision de 5 $\mu$ m. L'effet et l'efficacité de ce contrôle seront discutés dans la partie 2.2.



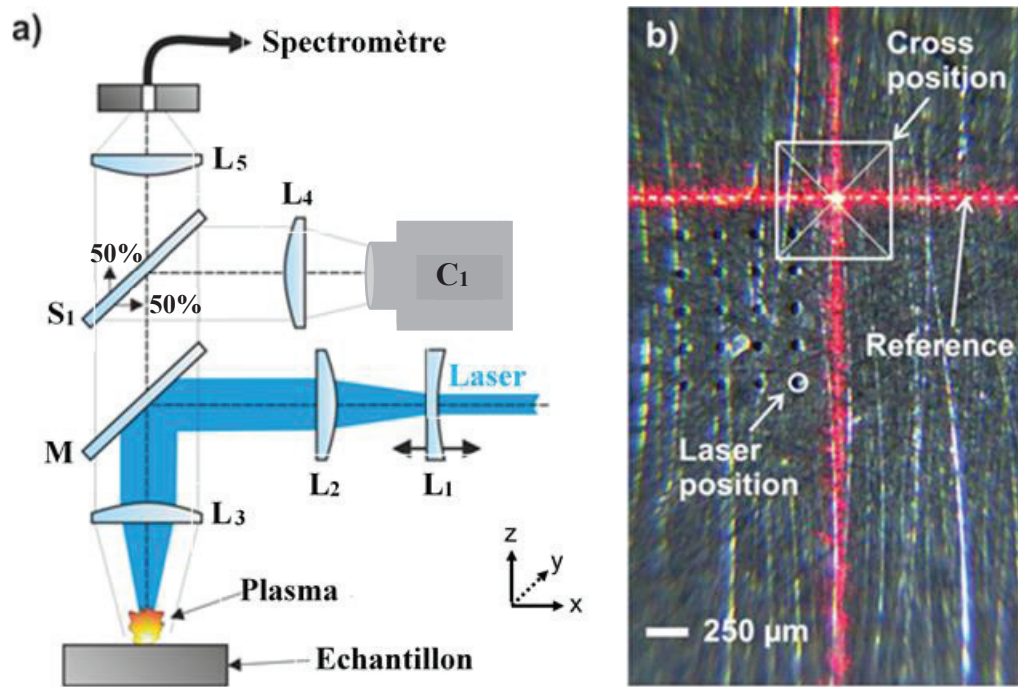


Figure 2.4 a) Schématisation de la ligne d'injection laser et de la collection axiale. b) Image prise avec la caméra  $C_1$  de la surface d'un échantillon d'aluminium en présence du pointeur de contrôle.

### Collection axiale et imagerie de la surface de l'échantillon

La figure 2.4 illustre également le système de détection axiale qui permet de collecter la lumière émise par le plasma dans la direction colinéaire à celle du laser. Cette collection se fait par l'intermédiaire de la lentille  $L_3$  qui envoie la lumière sur une lame séparatrice  $S_1$ , partageant équitablement le signal entre deux lignes. La première comprend une lentille  $L_4$  de focale 50mm dirigeant 50% du signal initial sur une caméra CCD couleur  $C_1$  (résolution 1280x1024, pixel de  $5,3\mu\text{m}^2$ , poids 62g) placée dans son plan focal image. Celle-ci permet d'imager la surface de l'échantillon, ce qui est illustré sur la figure 2.4 b). On y voit notamment la position où le faisceau laser vient frapper la surface ainsi que le pointeur croix dont le rôle (contrôle de la position verticale de l'échantillon) sera mis en lumière dans une prochaine section. L'imagerie RGB permet également de pouvoir sélectionner grâce à la couleur des zones d'intérêts de l'échantillon, ce qui peut s'avérer utile en cas de présence de pigment, mais également pour réaliser des cartographies, possibilité offerte par le logiciel LabVIEW pilotant l'ensemble de l'Unité LIBS. La seconde moitié du signal lumineux collectée par  $L_3$  est envoyée par une lentille  $L_5$  de focale 50mm dans un support où l'on vient y fixer une fibre, qui reliée à un spectromètre permettra une analyse de cette lumière.

## Eclairage de la surface de l'échantillon et pointeur laser

La surface de l'échantillon est illuminée par un éclairage annulaire en lumière blanche (Stemer Imaging) constituée d'une multitude de petites LED placées en cercles concentriques en dessous de la lentille  $L_3$  sur un support dont le centre est percé pour laisser passer le faisceau laser. Cet éclairage est dirigé vers la surface de l'échantillon et permet d'obtenir le type d'image présentée en figure 2.4. Le pointeur laser (635nm, 5mW, Stemer Imaging), placé de façon oblique par rapport à la surface, est une indication directe de la position verticale de l'échantillon. En effet, par une analyse trigonométrique qui a déjà fait l'objet d'investigations [159], [160], la position du pointeur sur l'image est directement corrélée à la hauteur de l'échantillon. La nouveauté ici est d'utiliser un pointeur en croix, ce qui autorise un calcul automatique de la position verticale par la détection en temps réel du centre de la croix. La position référence, indiquée sur la figure 2.4 b) est fixée lors d'une phase de calibration et correspond à la position où l'échantillon est correctement positionné verticalement au regard de la focalisation du laser. Comme on peut l'observer sur la figure 2.5 ci-dessous, la détection du pointeur croix permet de constater un écart entre la position de référence et la position en cours de l'échantillon. Il est alors possible d'enregistrer ces écarts et de les introduire dans une boucle d'asservissement à l'intérieur du logiciel du pilotage afin de réaliser une correction automatique et en temps réel de la position verticale de l'échantillon analysé.

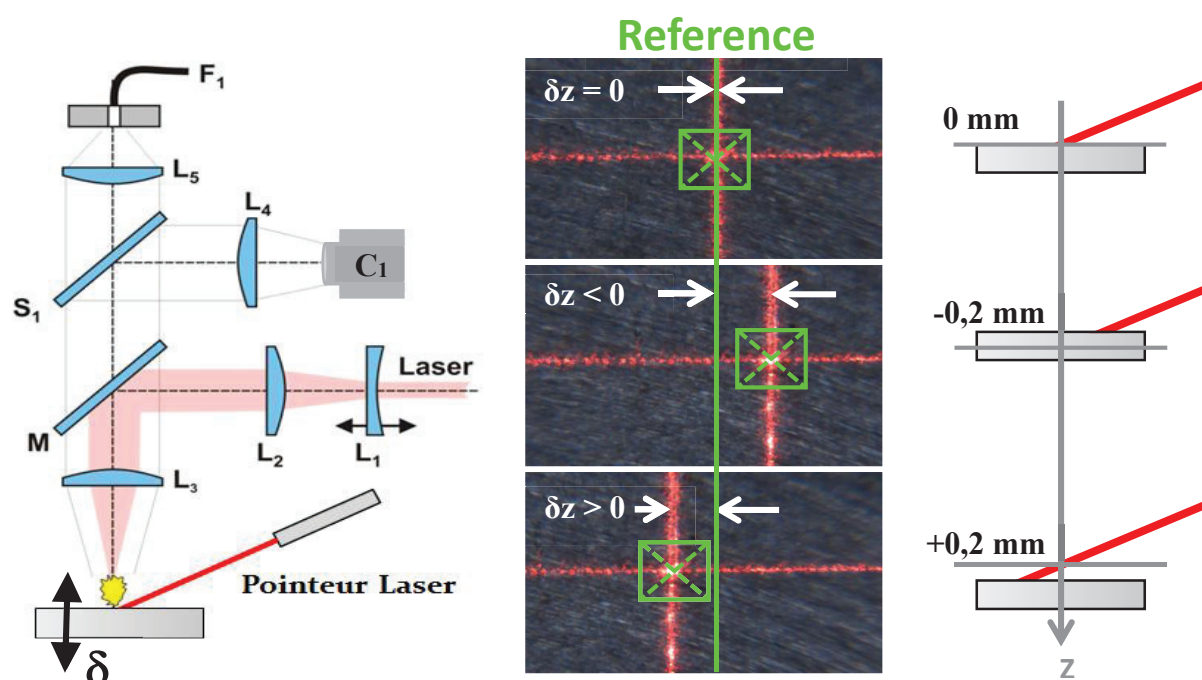


Figure 2.5 Illustration du mode d'emploi du pointeur laser. Lorsque le centre de la croix de ce dernier est superposé avec la ligne de référence définie lors d'une phase préalable de calibration, l'échantillon est alors à la bonne distance de focalisation par rapport au faisceau laser.



### **Collection latérale et imagerie du plasma**

La dernière composante de l'Unité LIBS est la collection et l'imagerie latérale du plasma. Cette voie de détection aura une place primordiale dans les analyses à venir, car elle dispose d'un moyen de contrôle synthétisant l'apport des autres dispositifs. Une lentille  $L_6$  de focale 75mm collecte la lumière du plasma selon une direction orthogonale à celle du faisceau laser et la dirige vers une lame séparatrice  $S_2$  (figure 2.6 a). Celle-ci laisse passer 90% du signal lumineux vers une lentille  $L_8$  de focale 50mm qui le focalise sur un support de fibre disposant de deux translations motorisées d'une course de 12mm chacune permettant un ajustement manuel ou automatique de la position de la fibre. Les 10% restant sont envoyés vers une lentille  $L_7$  de focale 50mm et enfin collectés par une caméra CCD monochrome  $C_2$  (résolution 1280x1024, pixel de  $5,3\mu\text{m}^2$ , fréquence de 25images/s). Contrairement à l'imagerie plasma par ICCD, cette caméra est résolue spectralement et temporellement par une synchronisation avec les tirs lasers, ce qui autorise un suivi en temps réel du plasma pour des fréquences laser allant jusqu'à 25Hz. Un filtre interférentiel peut être intercalé entre  $S_2$  et  $L_7$  si l'on souhaite se concentrer sur une espèce donnée.

Nous pouvons observer un exemple d'image acquis par la caméra  $C_2$  sur la figure 2.6 b). En particulier il est possible de modifier en temps réel la position de la fibre de la collection et d'afficher sa position sur l'image acquise par la caméra. Ceci est possible grâce à une phase de calibration où la lumière d'un pointeur laser monochromatique est injectée dans le support de fibre pour former l'image « artificielle » de la fibre sur un écran positionné à la place du plasma, image récupérée sur la caméra. Le déplacement opéré manuellement est alors calibré en tenant compte de la taille des pixels de la caméra et du grandissement lié aux optiques de collection. De la même façon, il est possible de marquer la position du point de focalisation du laser : la calibration consiste dans ce cas à faire correspondre le déplacement du support de la lentille  $L_1$  (figure 2.5) et celui du plasma dans l'air observé par la caméra  $C_2$  en l'absence d'échantillon. Les informations tirées de l'imagerie de la caméra  $C_2$ , comme la morphologie du plasma et sa variation tir à tir, l'intensité du plasma ou la position de la focalisation du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon seront notamment utilisées dans des boucles de rétroactions à l'intérieur du logiciel LabVIEW pilotant l'Unité LIBS pour stabiliser et optimiser le signal provenant du plasma induit par laser et ainsi améliorer la répétabilité et la reproductibilité des mesures, ce qui sera l'objet de la partie 2.2.

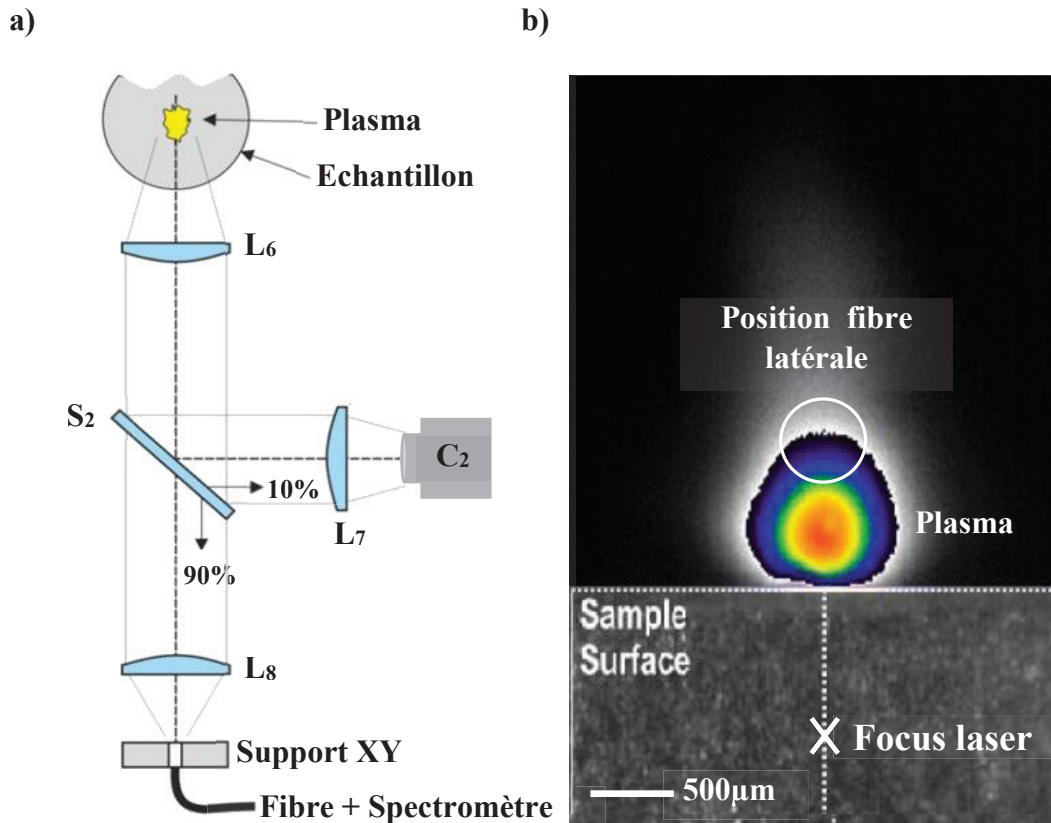


Figure 2.6 a) Schématisation de la voie de détection latérale et de l'imagerie latérale du plasma et b) illustration d'une image acquise par la caméra latérale où sont affichées les positions de la fibre de collection et de la focalisation du faisceau laser. Ces informations sont utilisées pour diminuer les fluctuations tir à tir du signal lumineux provenant du plasma induit.

### Le logiciel de pilotage

Développé par Vincent Motto-Ros, Maître de conférences à l'Institut Lumière Matière, sous l'environnement de travail LabVIEW, il est la tête pensante de l'Unité LIBS, coordonnant les différents dispositifs décrits précédemment et permettant d'utiliser les données collectées pour améliorer la qualité des mesures LIBS. Pilotant également le déclenchement du laser par le contrôle d'un obturateur de faisceau, il autorise la réalisation aussi bien de tir unique que de séquences matricielles où la vitesse de déplacement, le nombre de tirs laser et la distance intercratère sont des paramètres modulables. Par ailleurs il enregistre tous les paramètres expérimentaux (énergie laser tir à tir, taille et position du plasma, position de l'échantillon, de la fibre latérale et de la focalisation laser) et les rend disponibles pour des boucles d'asservissements de cesdits paramètres, offrant des options activables en cas de nécessité qui opèrent en temps réel à la fréquence du laser, 10Hz dans ce cas. Enfin le logiciel propose des options supplémentaires comme la possibilité d'ajuster l'énergie du laser à la valeur souhaitée.

(utilisation d'un atténuateur UV, ATT266 de Quantum Composers), de réaliser des images d'ensemble de l'échantillon grâce à la caméra axiale C<sub>1</sub> ou de modifier les calibrations mentionnées en amont dans le cas où le matériel (caméra, optique, fibre...) vient à changer ou à connaître des problèmes de fonctionnement.

### 2.1.3 Les outils autour de l'Unité LIBS

#### Les lasers

Nous avons utilisé pour les travaux de ce rapport deux lasers Nd :YAG fonctionnant en mode Q-Switch. Le premier durant la première moitié de la thèse, correspondant aux travaux du chapitre 2 d'analyse et de quantification sur verre, fut un laser Brio pompé flash de la société Quantel fonctionnant à la 4<sup>ème</sup> harmonique à 266nm et délivrant des impulsions laser de 5ns à 10Hz et une énergie maximale de 20mJ. Le second, mis en place au CRITT durant la seconde moitié de la thèse et utilisé pour les expériences qui seront détaillées dans les chapitres 3 à 6 de ce rapport, est un laser QSMART 450 de la même société. Pouvant fonctionner dans le mode fondamental ou à la 2<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> harmonique, au moyen de modules de génération d'harmoniques indépendants du laser et aisément mis en place (figure 2.7) il génère des impulsions de 5ns à une énergie maximale de 450mJ en IR (1064nm) et de 80mJ en UV (266nm). Ce dernier, possédant également un boîtier externe facilitant sa manipulation, aura été exclusivement utilisé en mode UV à 5Hz pour les besoins de cette thèse.

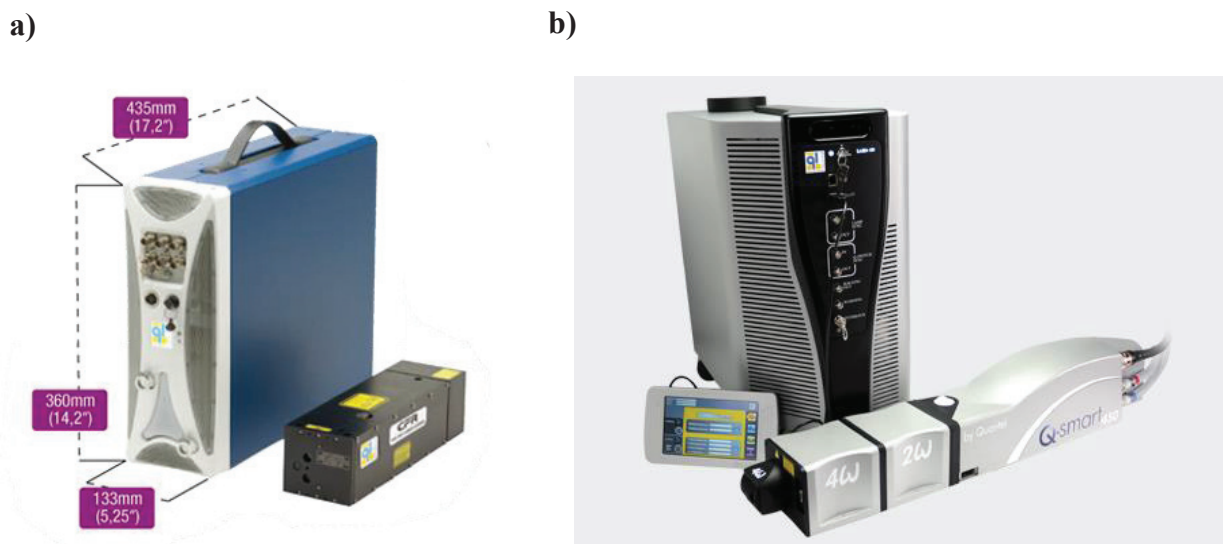


Figure 2.7 a) Laser Brio utilisé pour les expériences de quantification et b) laser Q-Smart 450 dédié aux expériences d'imagerie détaillée dans la partie III de ce rapport.

Les deux lasers ayant une stabilité tir à tir autour de 10% en UV, nous avons installé en sortie du laser un atténuateur, qui couplé à un puissance-mètre, nous a permis de mettre en place un asservissement de l'énergie laser destiné à diminuer ces fluctuations tirs à tirs (ramenées autour de 3%) et améliorer la stabilité à long terme du laser. Cet asservissement est également piloté par le logiciel LabVIEW précédemment détaillé.

### Les spectromètres et caméras ICCD associés

Les voies de collection de l'Unité LIBS peuvent être reliées par l'intermédiaire de fibre optique à des spectromètres équipés de caméras CCD intensifiées (ICCD). Durant les travaux de cette thèse, nous avons été amenés à utiliser deux types de spectromètres et deux caméras ICCD, que l'on peut voir sur la figure 2.8, et tous provenant de la société Andor. Le premier spectromètre est un Czerny-Turner de focale 500mm, d'ouverture F/6,5 et de résolution en longueur d'onde de 0,06nm. Il possède trois réseaux blazés à 300nm : 600, 1200 et 2400 traits/mm dont on peut constater les efficacités sur la figure 2.9.

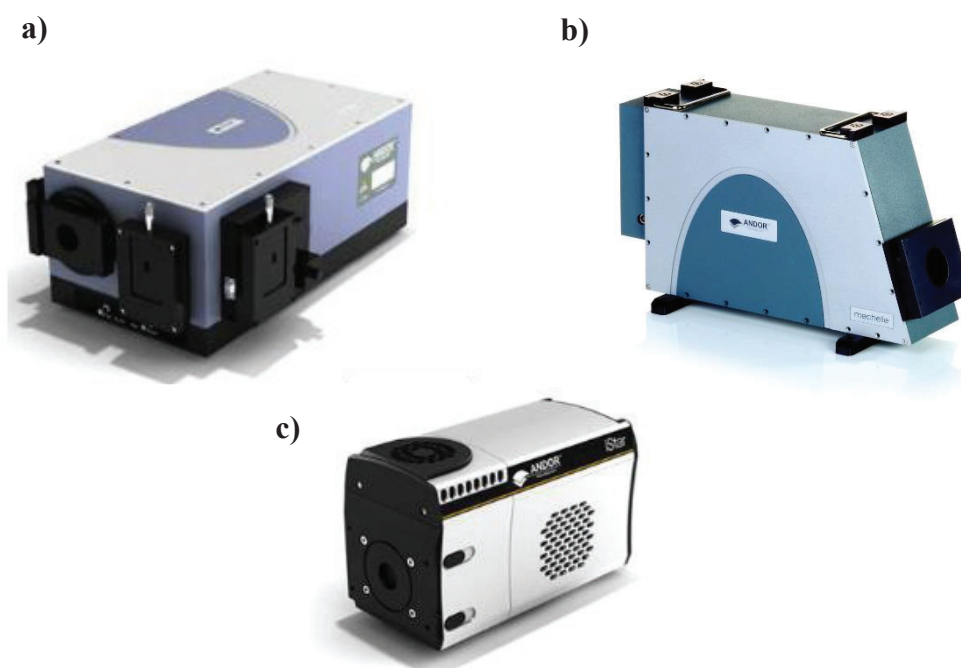


Figure 2.8 Illustration des spectromètres a) Czerny-Turner, b) Echelle et c) du type de caméra ICCD utilisé au cours de cette thèse.

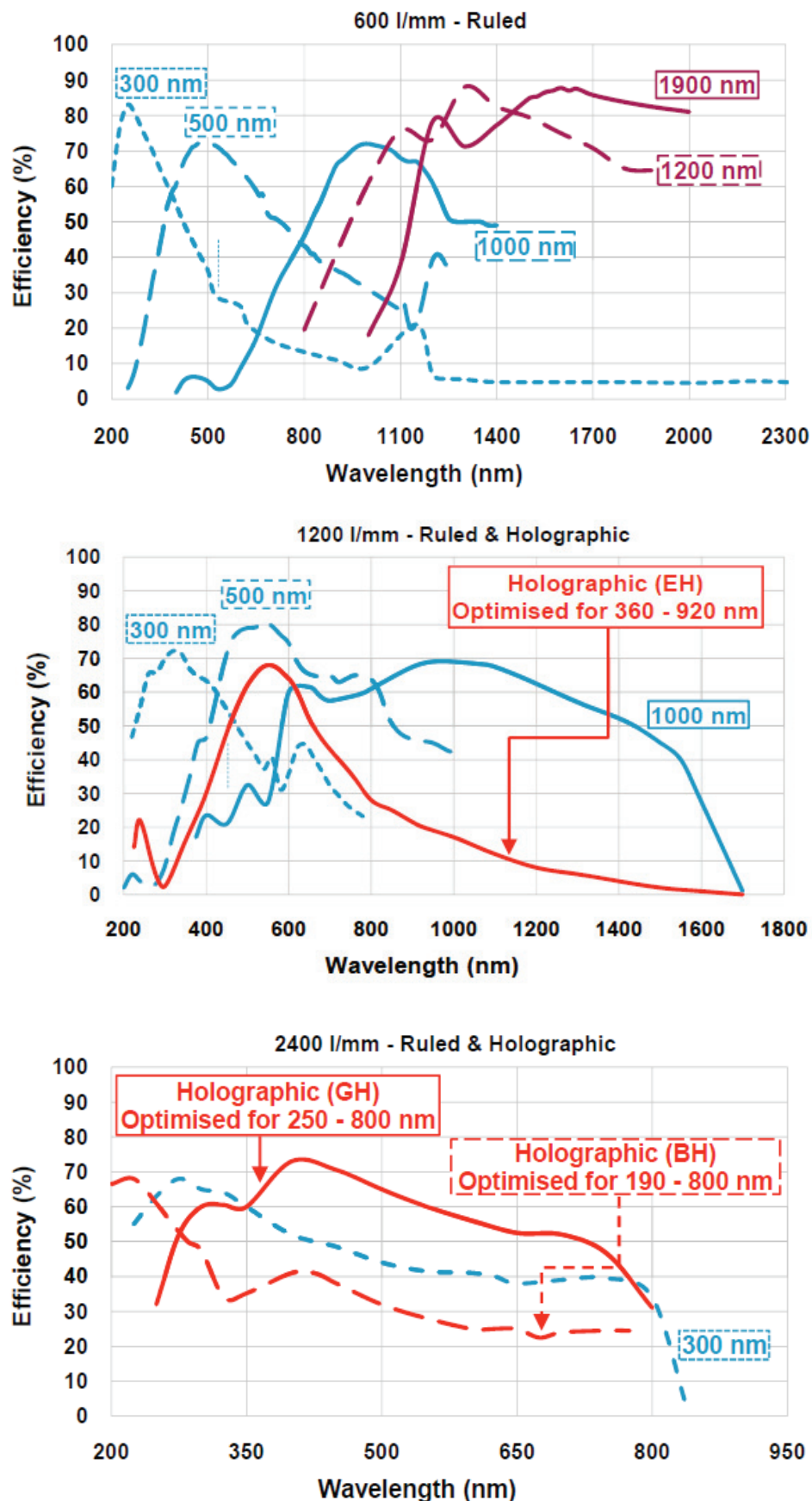


Figure 2.9 Efficacité des réseaux du spectromètre Czerny-Turner (600, 1200 et 2400 traits/mm), les réseaux étant blazés à 300nm (ligne pointillée bleue). Données fournies par le constructeur Andor.

Le second est un spectromètre Echelle de focale 195mm, d'ouverture F/7 et dont la gamme spectrale s'étend de 200 à 975nm. Il possède un pouvoir de résolution  $\lambda/\Delta\lambda$  allant jusqu'à 6000 suivant la largeur de la fente d'entrée choisie (figure 2.10), une précision en longueur d'onde de 0,05nm et des grossissements horizontaux et verticaux respectivement de 0,81 et 1,66.

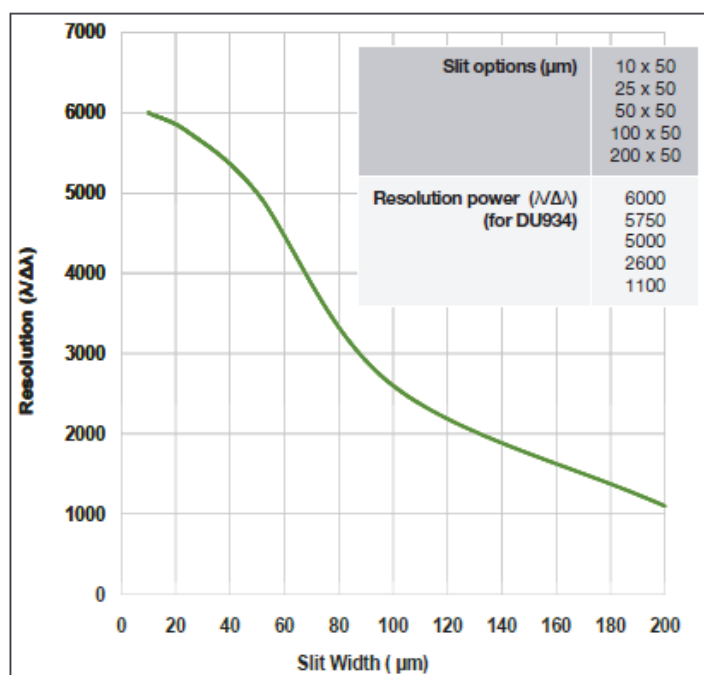


Figure 2.10 Pouvoir de résolution du spectromètre Echelle en fonction de la largeur de la fente d'entrée. Données fournies par le constructeur Andor

Enfin, pour être accolées à ces deux spectromètres, deux caméras ICCD de type Istar Gen2 334T et 340T de la société Andor ont été utilisées. La première, montée sur le spectromètre échelle possède un capteur de 1024x1024 pixels, la seconde en contient un de 2048x512 pixels, et est particulièrement adaptée à une utilisation avec un spectromètre Czerny-Turner. Les deux caméras ont des pixels de 13,5x13,5 μm, une ouverture de 25mm et couvrent une gamme spectrale allant de 180 à 850 nm. Leur porte minimale est de 7ns et leur temps de réponse minimum de 17ns en mode ultrarapide, mode utilisé lors de nos expériences. Cela signifie concrètement que le 0 temporel de la caméra correspond à un temps de 17ns après le début du pulse laser. Il est cependant possible de faire concorder les deux « 0 » à l'aide d'un générateur de délai. La figure 2.11 affiche les efficacités quantiques des deux caméras en question.

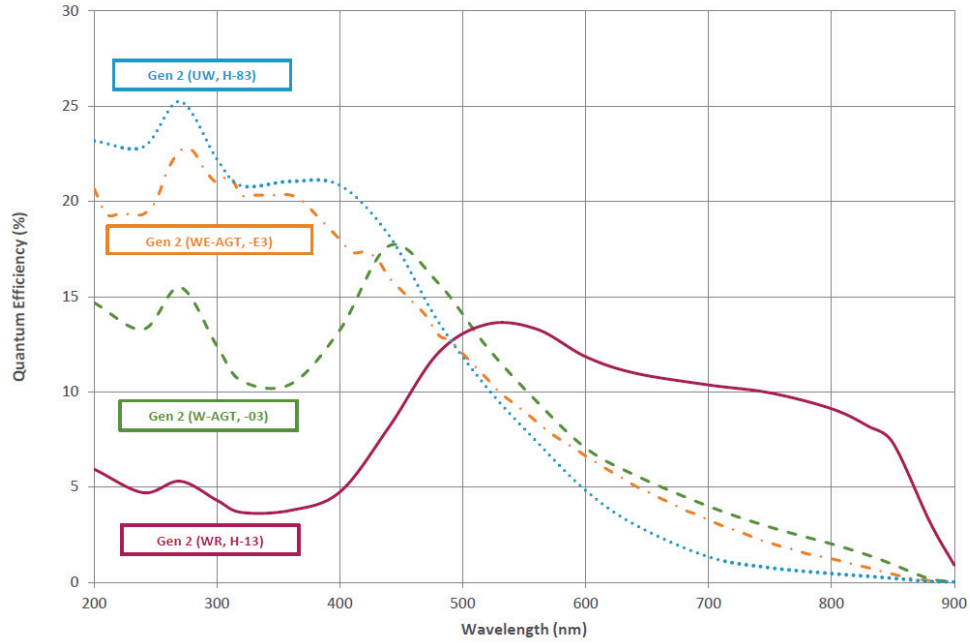


Figure 2.11 Efficacité quantique (probabilité qu'un photon incident sur la photocathode engendre un électron) des deux caméras. La courbe d'intérêt est la courbe en pointillés verts.

## 2.2 Améliorations rendues possibles par l'Unité LIBS

### 2.2.1 Optimisation de la focalisation du laser par rapport à la surface de l'échantillon grâce à l'imagerie latérale du plasma

Comme évoqué un peu plus tôt, il est possible grâce au déplacement motorisé de la lentille  $L_1$  (figure 2.4) de modifier la position de la focalisation du faisceau laser. Si le principe de LIBS impose une focalisation à la surface de l'échantillon, nous avons remarqué de façon empirique que déplacer cette focalisation à l'intérieur de l'échantillon avait un effet stabilisateur sur le plasma et par conséquent sur la répétabilité tir à tir du signal LIBS. La figure 2.12 illustre quelques plasmas imagés par la caméra latérale  $C_2$  pour des tirs laser uniques à 12mJ et 266nm sur une cible d'Aluminium. Elle montre que la forme du plasma est fortement dépendante de la position du focus laser, et qu'en particulier un claquage dans l'air peut perturber le plasma induit en cas de focalisation à la surface de l'échantillon. Ainsi une focalisation à l'intérieur de ce dernier permet d'éviter ce phénomène et d'obtenir un plasma de forme générale plus régulière et constante tir à tir.



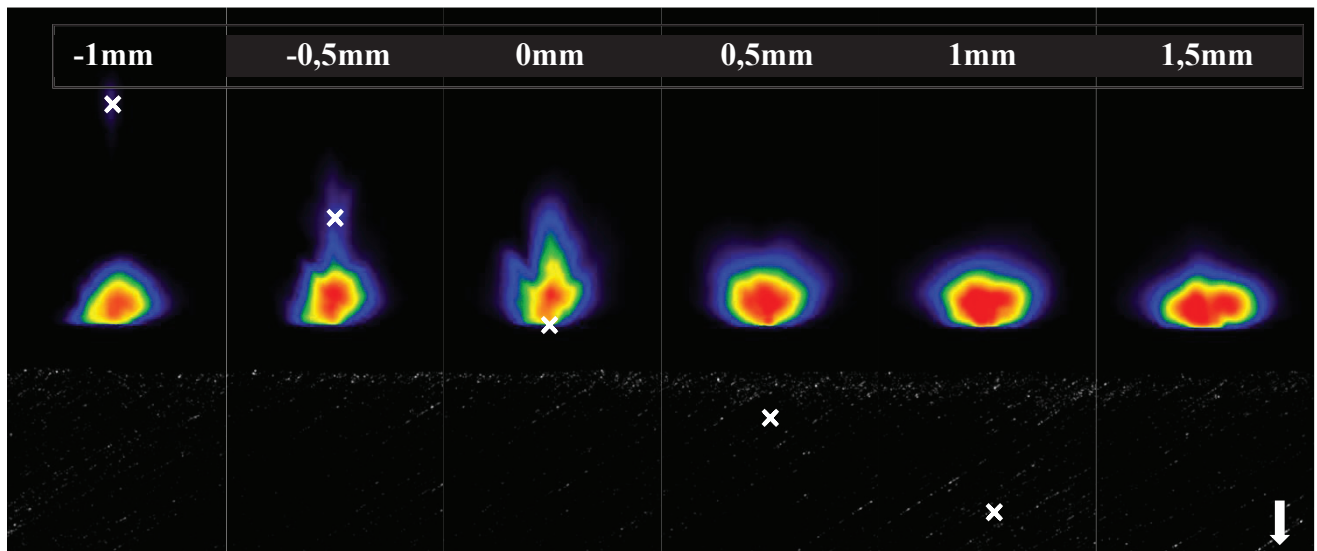


Figure 2.12 Images du plasma induit par laser pour différentes positions de la focalisation du laser, représentées par les croix blanches. Le signe « $\leftrightarrow$ » indique une focalisation dans l'air. Les couleurs du plasma sont issues d'une échelle artificielle marquant les différences d'intensité de l'émission.

On remarque d'après cette figure que la position optimale semble se situer entre 0,5 et 1mm à l'intérieur de l'échantillon, au-delà, un effet de creusement paraît devenir dominant et écraser le plasma. Dans le but de confirmer cette impression, nous avons imagé une série de 250 plasmas, correspondant à 250 positions de la focalisation du laser entre 2mm au-dessus de la surface d'un échantillon d'Aluminium et 2,5mm à l'intérieur, et collecté les informations fournies par les images. Il est à noter que durant l'expérience effectuée à une énergie laser de 12mJ, l'échantillon a continuellement été déplacé afin de présenter pour chaque tir une surface identique et donc non creusée. Parmi les paramètres apportés par les images, la figure 2.13 affiche l'intensité intégrée sur tout le plasma et la variation de cette intensité sur deux images consécutives (exprimée en %). Il est alors possible de déduire de cette expérience que la zone optimale concernant la position de la focalisation laser est une zone se situant autour de 0,7mm à l'intérieur de l'échantillon. En effet c'est à cet endroit que le plasma émet de façon la plus intense, mais également où la variabilité de son intensité par rapport à celle de ses plus proches voisins est la plus faible. Cette zone correspond à un ratio  $\delta V / \delta H$  de 0,7. Il est important de préciser pour terminer que cette optimisation est valable pour cette énergie de 12mJ. En effet il a été remarqué que diminuer l'énergie du laser revenait à déplacer ce point optimal en direction de la surface ; à l'inverse une plus grande énergie laser implique que la zone optimale pour la focalisation laser se situe plus profondément à l'intérieur de l'échantillon (typiquement 0,5mm pour une énergie de 5mJ et 0,9mm pour 20mJ).



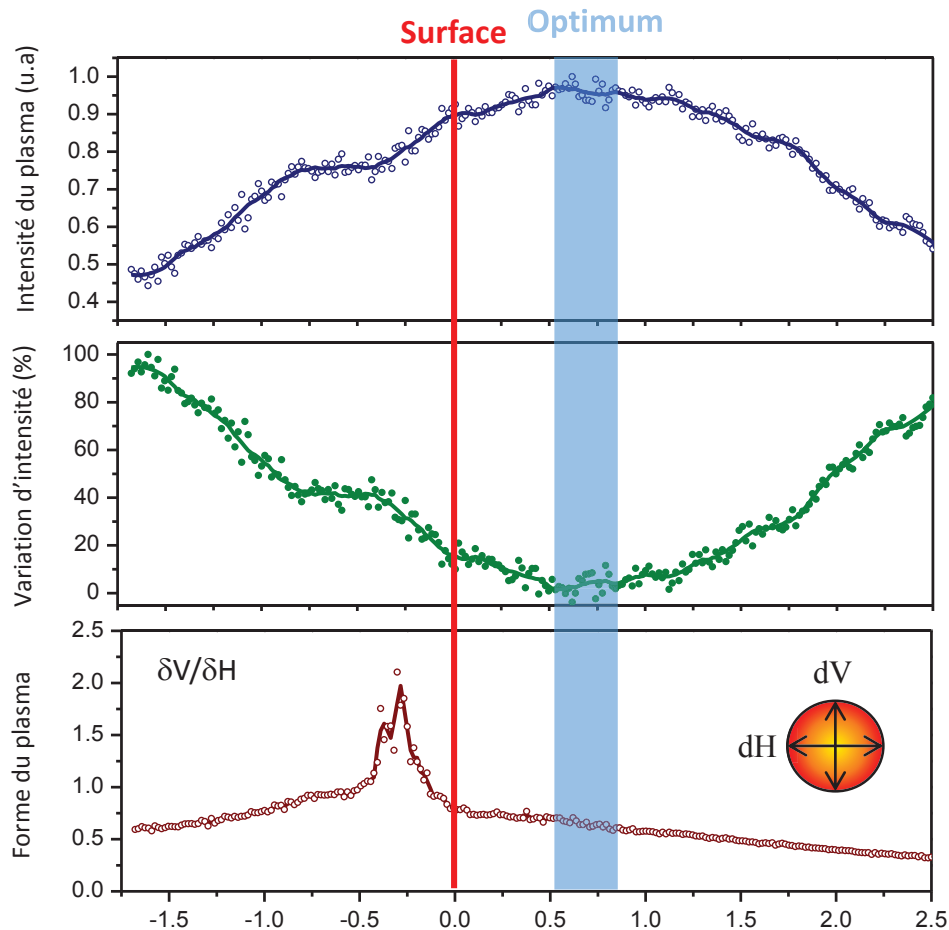


Figure 2.13 Etude de l'influence de la position de la focalisation du laser sur l'intensité du plasma (haut), la variation d'intensité sur deux images consécutives (milieu) et la forme du plasma (bas) pour une énergie de 12mJ.

### 2.2.2 Asservissement de la position optimale de focalisation laser

Une fois que la zone préférentielle de la focalisation du laser est déterminée, il convient ensuite de s'assurer que celle-ci reste constante au cours des expériences. C'est pourquoi un asservissement de la position verticale de l'échantillon a été mis en place afin de garder constant la profondeur de focalisation choisie après optimisation. Concrètement, la position moyenne du plasma est récupérée par l'imagerie latérale. Pour chaque tir laser, cette position est alors comparée avec celle correspondant à la focalisation optimale et calibrée en amont. En cas d'écart, un signal d'erreur est généré par le logiciel de pilotage et injecté dans un algorithme de type correcteur proportionnel PI qui va alors commander le déplacement des moteurs du porte échantillon afin de corriger la position.

#### Correction d'une pente régulière

Le premier cas pour tester cet asservissement est le cas d'un échantillon certifié d'Aluminium plan auquel est appliquée une inclinaison régulière par rotation du porte échantillon de 20

$\mu\text{m}/\text{mm}$ . Nous avons par la suite réalisé deux expériences, l'une sans asservissement de la position de la surface, l'autre avec. Dans les deux cas, une matrice 30x30 a été effectuée, et 5 tirs laser par site ont été accumulés pour chaque spectre par un spectromètre Czerny-Turner centré sur la raie d'Aluminium à 305 nm avec un délai de 900 ns et une porte de 2  $\mu\text{s}$ . La distance intercratère était de 400  $\mu\text{m}$ , l'énergie laser de 15 mJ et la profondeur de focalisation fixée à 0,8 mm à l'intérieur de l'échantillon. Dans cette configuration, les 30 premiers spectres enregistrés correspondent à la « descente » le long de la pente, les 30 suivants à la « remontée » et ainsi de suite. La figure 2.14 rassemble les résultats de ces deux expériences, notamment l'intensité de la raie d'Aluminium le long de la matrice 30x30, la position Z de l'échantillon, le signal d'erreur collecté à chaque position par le logiciel et les paramètres morphologiques du plasma.

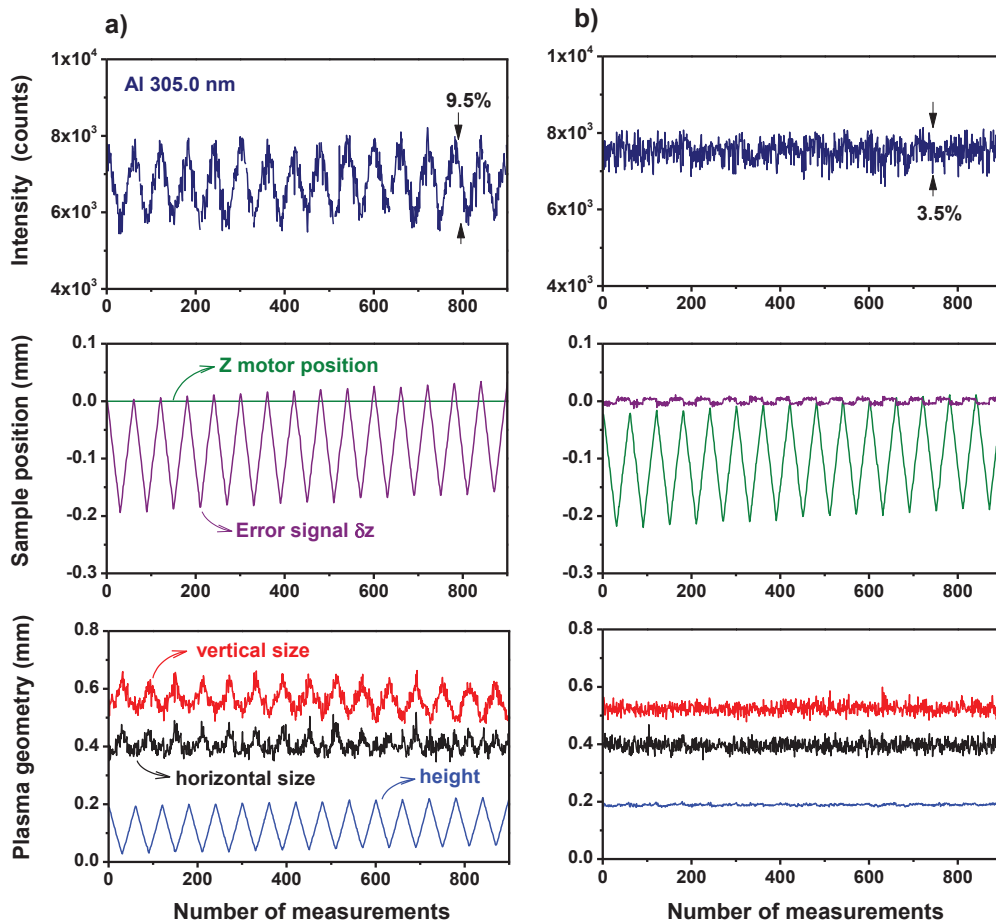


Figure 2.14 Intensité de la raie d'Aluminium, position du moteur corrigeant l'altitude Z de l'échantillon, signal d'erreur collecté par le logiciel et morphologie du plasma en fonction de la position sur la matrice 30x30 balayée durant l'expérience. La colonne a) correspond au test sans asservissement de la position de l'échantillon et la colonne b) à celui avec l'asservissement. Figure tirée de [158]

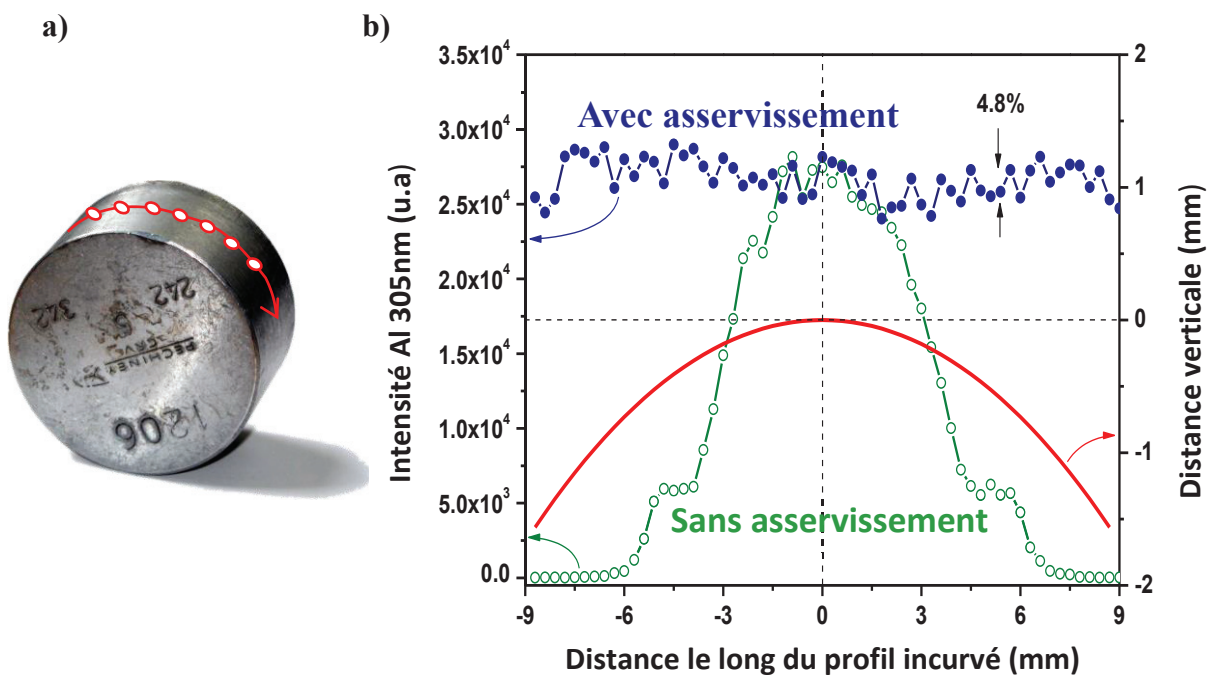
Sur la colonne a), on peut observer l'évolution de l'intensité de la raie d'Aluminium à 305nm sans l'asservissement de la position de l'échantillon. On constate alors que l'intensité varie de façon importante en suivant le profil de la pente appliquée à la surface. Ce profil en dent-de-scie mène à une déviation standard de 9,5%. En dessous, on peut observer que le signal d'erreur généré par le logiciel suit le même profil, mais, n'étant pas envoyé au moteur Z, ce dernier ne corrige pas la position de l'échantillon. Enfin, la morphologie du plasma semble indiquer que celui-ci s'incline et se redresse au gré de la pente appliquée à la surface. A l'inverse, le long de la colonne b), nous pouvons remarquer l'effet manifeste de l'asservissement de la position de l'échantillon. En effet l'intensité de la raie est stabilisée autour de 3,5%, à peine supérieure à la déviation standard du laser qui est de 3% dans le cas de cette expérience. Cela est confirmé par le mouvement continu du moteur Z, qui compense en temps réel la pente de l'échantillon grâce au signal d'erreur reçu. Enfin, le plasma garde une forme constante tout au long de l'expérience et sa position selon l'axe Z reste inchangée. Ainsi on peut voir que l'asservissement de la position Z de l'échantillon améliore considérablement la répétabilité de la morphologie du plasma et par conséquent celle du signal LIBS collecté dans le cas où la surface ne présente pas une surface plane, le défaut de planéité étant ici induit artificiellement.

### **Correction sur un échantillon présentant une surface fortement incurvée.**

Le deuxième test de l'asservissement de la position de l'échantillon est plus critique. Il ne s'agit plus ici de compenser une pente régulière sur la surface, mais une incurvation importante de la surface même, comme on peut voir sur la figure 2.15 a), présentant l'échantillon qui sera utilisé durant ce test ainsi que le type de matrice réalisée sur sa surface. Il n'est autre que celui de l'expérience précédente, mais orienté ici face incurvée par rapport au faisceau laser. Un balayage linéaire a alors été conduit suivant le même protocole d'analyse qu'auparavant, mais avec cette fois 60 positions le long de la face incurvée espacées de 300  $\mu\text{m}$ , soit un déplacement total de 18 mm. Sur la figure 2.15 b), on peut apercevoir en rouge une représentation du profil de l'échantillon, la position 0 correspond à la position la plus haute de ce profil selon l'axe Z. On voit également deux profils d'intensités de la raie d'Aluminium à 305 nm, l'un sans correction en vert et l'autre, en bleu, avec l'asservissement.

On peut rapidement vérifier l'utilité de cet asservissement. En effet, si les deux profils sont identiques sur 1,5 mm de chaque côté de la position maximale, l'intensité de la raie d'Aluminium dans le cas d'un déplacement sans correction est rapidement divisée par deux après 3 mm puis devient quasi nulle après 6mm. A cet endroit, l'échantillon est tellement incurvé que le plasma n'est pas détecté par la voie de collection. En revanche, si

l'asservissement est activé, on s'aperçoit que l'intensité de la raie est très stable tout le long de la matrice, affichant une déviation standard de 4,8%, à peine supérieure à celle constatée lors de la précédente expérience. La différence pouvant s'expliquer par un profil morphologique de plasma qui, malgré la correction de la position de la surface, connaît une plus grande variabilité tir à tir que dans le cas où la pente était relativement légère.



### 2.2.3 Optimisation de la position de la fibre de détection latérale

La fibre du spectromètre échelle est une fibre monomode de 125  $\mu\text{m}$  de diamètre de gaine et de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre de cœur. Celle du Czerny-Turner est une fibre personnalisée afin d'augmenter le couplage dans le spectromètre. La figure 2.16 schématise la configuration de cette fibre : du côté de la collection du plasma se trouve un ensemble de 19 fibres de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre de cœur disposées en cercle et résultant en diamètre de collection de 500  $\mu\text{m}$ , fibres qui sont ensuite alignées de façon verticale dans le sens de la fente d'entrée du spectromètre. Ceci maximise ainsi le couplage entre la fibre et la fente d'entrée. Quelle que soit la fibre utilisée, et d'autant plus pour celle du spectromètre échelle, elle ne couvre pas entièrement la taille du plasma, ainsi un support motorisé a été installé pour pouvoir balayer verticalement et horizontalement le plasma afin d'optimiser la position de la fibre de collection latérale.

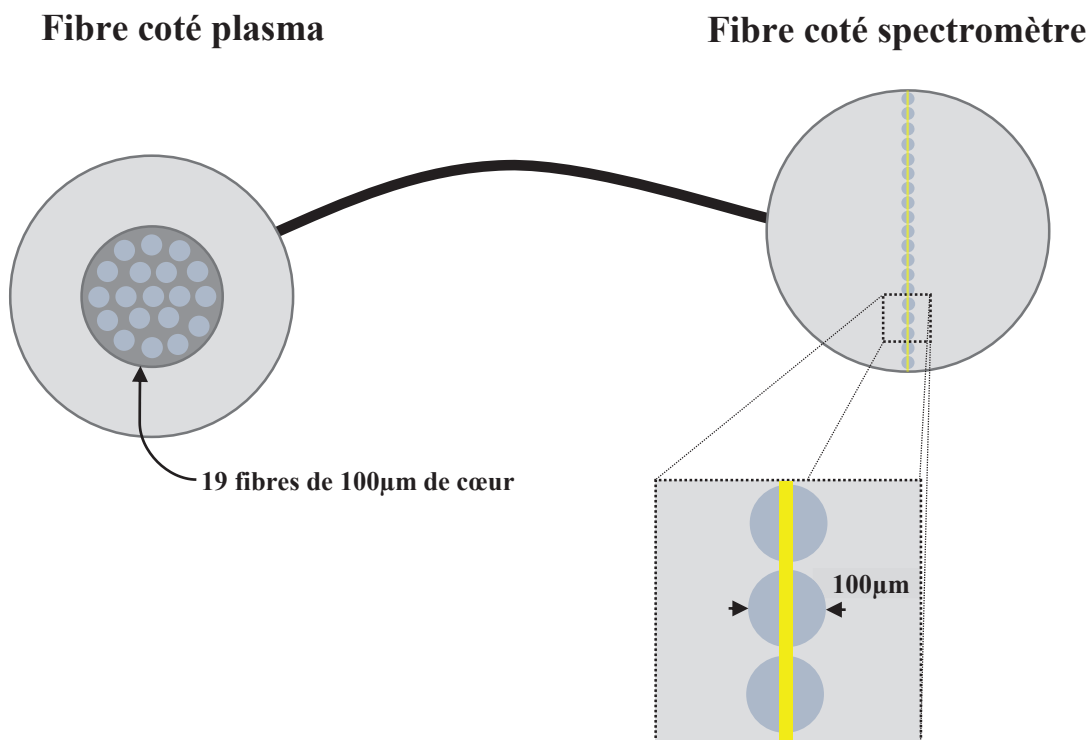


Figure 2.16 Schématisation de la fibre de collection reliée au spectromètre Czerny-Turner. Elle est composée du côté de la collection du plasma de 19 fibres de 100µm de cœur qui se répartissent verticalement du côté de la fente d'entrée du spectromètre (en jaune).

C'est pourquoi nous avons conduit des expériences pour chacun des spectromètres sur deux échantillons test, un d'Aluminium avec le suivi d'intensité de la raie Al à 305 nm, et un échantillon polymère de Polyéthylène certifié (Techlab) où seront suivies les intensités des molécules de C2 à 512 nm et CN à 388 nm (molécules qui seront étudiées de la partie III de ce rapport). Pour le spectromètre Czerny-Turner, 10 tirs laser à 12 mJ ont été accumulés pour chaque position de la fibre à un délai de 500 ns, une porte de 5 µs et un gain de 1000 (sur une échelle allant jusqu'à 4000). Le centre de la fibre a ensuite balayé l'axe de symétrie du plasma selon la direction Z colinéaire à celle de propagation du faisceau laser à partir de la position 0, correspondant à la surface de l'échantillon, à 1,5mm au-dessus de la surface par pas de 100 µm. La même expérience a été menée avec le spectromètre échelle, mais avec dans ce cas 100 accumulations, un gain de 2000 et les mêmes conditions temporelles. La figure 2.17 montre les résultats de ces deux essais, qui amènent à la conclusion qu'il est préférable de centrer la fibre de détection latérale autour d'une position de 600 µm au-dessus de la surface pour les éléments considérés. Si cette position sert dans la plupart de nos expériences à suivre de paramètre par défaut, il est parfois nécessaire d'affiner cette optimisation en particulier dans les cas d'un changement d'énergie ou de la détection d'éléments en proportions infimes.

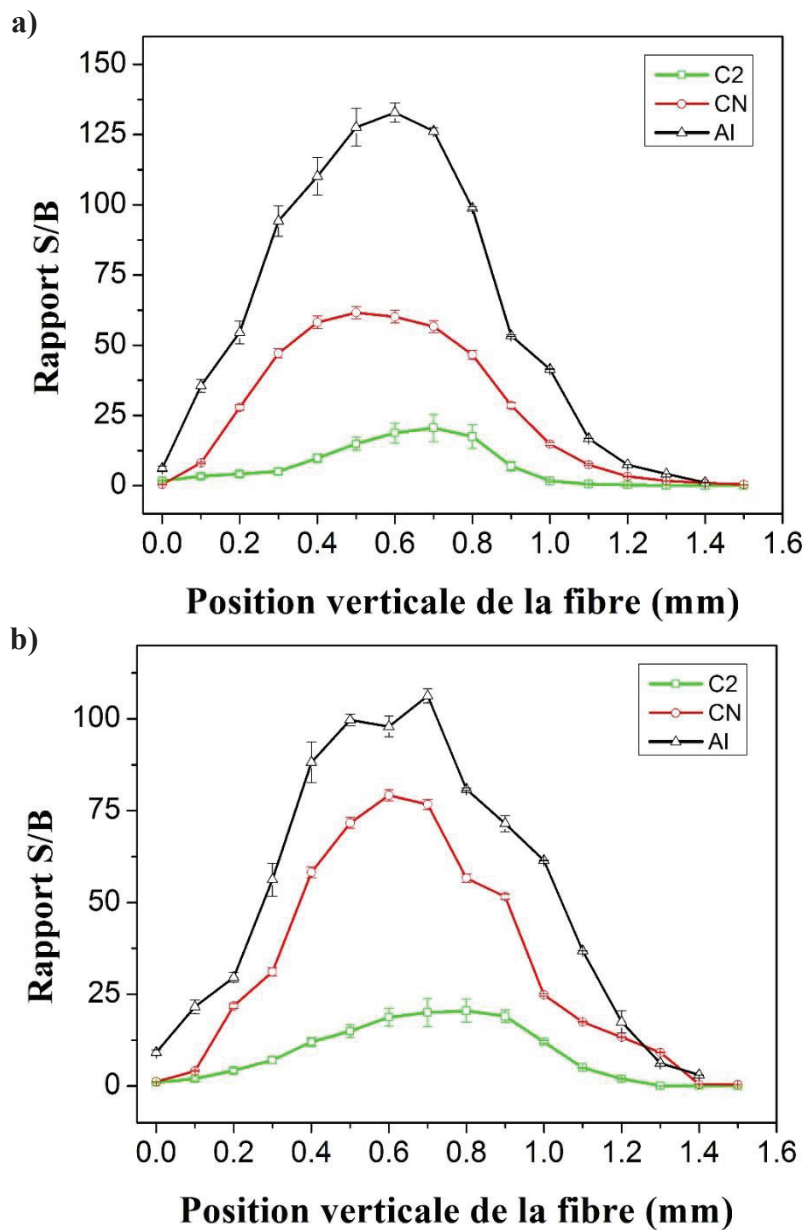


Figure 2.17 Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la position de la fibre de détection latérale reliée à un spectromètre a) Czerny-Turner et b) Echelle. Les intensités de la raie Al (305 nm) d'un échantillon d'Aluminium et des molécules C2 (512 nm) et CN (388 nm) d'un échantillon polymère PE ont été étudiées.

#### 2.2.4 Utilisation de ces dispositifs de contrôle pour la stabilité à court et long terme du signal LIBS

La partie 2.2 qui va suivre ce paragraphe traitera de la validation du système LIBS développé pour les travaux de cette thèse à travers le cas de la quantification sur verre. Mais durant les trois mois sur lesquels s'est étendue cette étude, nous avons mené en parallèle une étude visant

à évaluer la stabilité d'un signal LIBS collecté selon une méthodologie reproduite sur une longue période de temps. En effet, deux des perles de verre (figure 2.18 a), élaborées par le CRITT Matériaux Alsace et qui serviront à l'étude de quantification, ont également été analysées selon un protocole précis répété quotidiennement durant 5 jours puis 3 mois plus tard, à la fin de l'étude de quantification ; le premier contenant 482 ppm d'Aluminium, le second 48 ppm (déterminés par analyse XRF) Nous avons enregistré l'intensité de la raie d'Aluminium à 309,3 nm sur 200 spectres pour chaque jour de mesure avec un délai de 900 ns, une porte de 2  $\mu$ s et un gain nul. La fibre de détection du spectromètre Czerny-Turner fut positionnée à 600  $\mu$ m au-dessus de la surface de l'échantillon dont la planéité était contrôlée grâce à l'activation de l'asservissement de la position verticale. Enfin, l'énergie du laser était elle aussi asservie par la combinaison d'un puissance-mètre et d'un atténuateur, tous deux pilotés par le logiciel principal (figure 2.18 b).

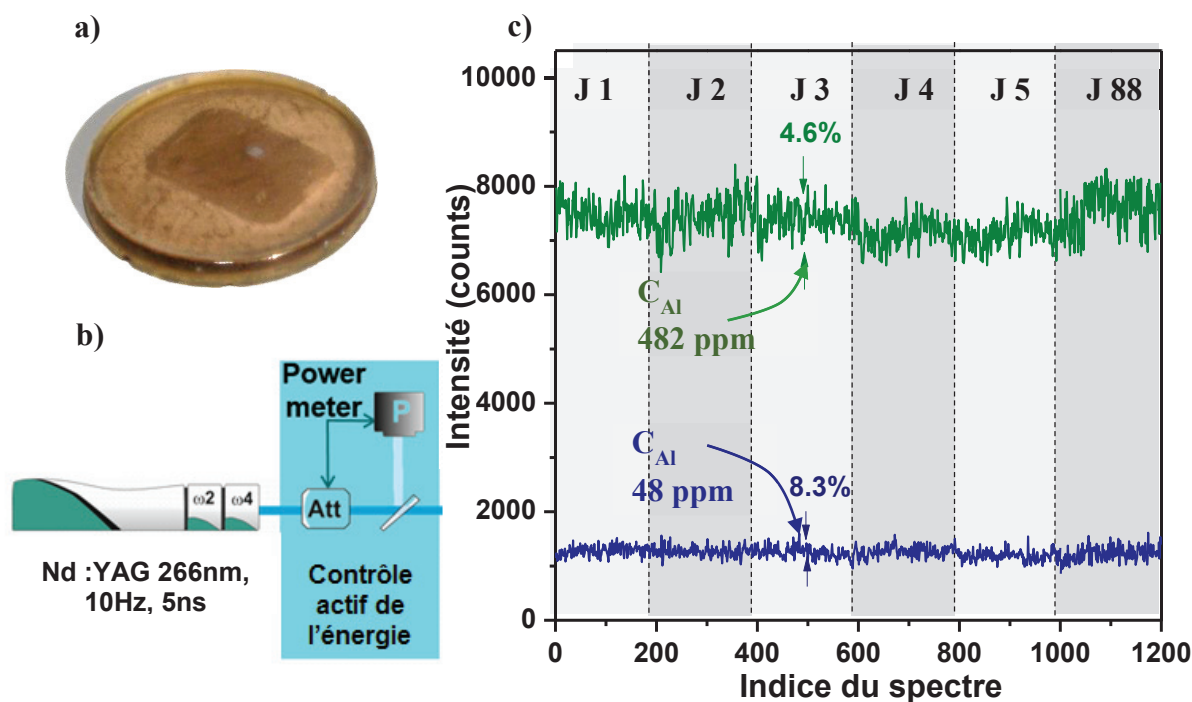


Figure 2.18 a) Photo d'un des échantillons de verre analysé, b) schématisation de la boucle d'asservissement de l'énergie laser et c) suivi de l'intensité de la raie d'Aluminium 309,3nm pour deux concentrations différentes durant 5 jours consécutifs puis 88 jours après la 1<sup>ère</sup> analyse.

La figure 2.18 c) représente les résultats de ce suivi de l'intensité de la raie d'Aluminium. On constate que la déviation standard de la mesure sur l'échantillon possédant 482 ppm d'Aluminium est d'à peine 4,6%. Celle du second échantillon est de 8,3%, mais sur un échantillon ayant une quantité 10 fois plus faible d'Aluminium. Ces deux résultats sont à mettre



en perspective avec la stabilité du laser tir à tir qui est dans notre configuration de 3,5%, ce qui signifie par conséquent que nos moyens de contrôle nous permettent d'obtenir un signal LIBS très stable sur une période de près de 3 mois. Ce résultat est d'autant plus intéressant que durant les 88 jours séparant la première de la dernière mesure, l'Unité LIBS a été utilisée quotidiennement pour une multitude d'autres expériences nécessitant de modifier les paramètres expérimentaux (énergie du laser, position de la fibre, position de la focalisation...), mais a également connu des opérations de maintenance (réalignement du faisceau, changement des optiques, recalibration des asservissements...). Ceci souligne donc la robustesse de l'Unité LIBS et de ses contrôles dans le cadre d'un protocole précis.

## **2.3 Validation de l'Unité LIBS par une étude de cas : quantification de mineurs et de traces dans des matrices de verre**

### **2.3.1 Intérêt de l'analyse sur verre**

En 2013 en France, plus de 4,4 Millions de tonnes de verre furent fabriquées, en baisse de 2% par rapport à 2012, pour un chiffre d'affaire de 3,9 Milliards d'euros et près de 20000 employés [161], [162]. Les principaux types de verre présents dans l'industrie française sont les suivants :

- le verre creux, représentant 73% de la production, utilisé notamment pour les bouteilles, flacons et la verrerie de table.
- le verre plat, 17% de la production, essentiellement pour la vitrerie, la miroiterie, les matériaux de construction et l'automobile.
- les fibres de verre, environ 9% de la production et partagés entre les fibres textiles, fibres optiques, laine de verre et fibres d'isolation.
- le verre technique, 1% de la production regroupant entre autres le verre optique, le verre ophtalmique, la vitrocéramique, les verres d'éclairage, les écrans plats...

Les compositions d'un verre plat, d'un verre creux, d'une fibre de verre et de deux verres techniques sont détaillées en tableau 2.2 On voit ainsi l'intérêt de l'analyse de verre dans le contexte du contrôle en ligne des procédés industriels afin de garantir la composition élémentaire. Ceci est d'autant plus important pour les deux exemples de verre technique donnés



ici dont les fabrications font l'objet de brevet (pyrex) ou d'appellation protégée (Cristal) et qui sont donc soumis à des contraintes d'authenticité et de qualité particulières.

% masse Oxides	Bouteille de champagne ( <i>verre creux</i> )	Vitre de fenêtre ( <i>verre plat</i> )	Fibre de verre	Pyrex ( <i>verre technique</i> )	Cristal ( <i>verre technique</i> )
SiO <sub>2</sub>	72	71,4	54,6	80	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 à 2,5	1,1	14,8	2,25	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			8	13	
Na <sub>2</sub> O	13,2	13,8	0,5 à 1	3,5	2
K <sub>2</sub> O	0,4	0,6		1,1	12
CaO	11	8,8	17,4		
MgO	0 à 2	3,7	4,5		
BaO	0 à 0,05				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01 à 0,3	0,08			
SO <sub>3</sub>	0,03 à 0,3	0 à 0,03			
NiO	0 à 0,1				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2				
PbO	0 à 0,04				25
ZnO					1
TiO <sub>2</sub>	0 à 0,05	0 à 0,03	0 à 0,01		

Tableau 2.2 a) Composition en pourcentage massique d'oxyde de différents verres issus de l'industrie en France.

On constate donc que les compositions élémentaires peuvent varier de façon significative suivant le type de verre considéré et par conséquent l'application qui sera conféré au verre en question. Des éléments peuvent être ajoutés à la composition basique du verre (Silice) pour lui fournir des propriétés précises. Nous pouvons citer pas exemple le cas du Plomb, ajouté notamment pour la brillance du verre, le Baryum pour augmenter son indice de réfraction et/ou son comportement mécanique, le Bore pour modifier la résistance thermique et électrique ou bien encore le Chrome, le fer, le Nickel pour la coloration du verre. L'analyse quantitative de ces verres revêt de plus une importance capitale dans de nombreux domaines comme bien évidemment le contrôle en ligne du processus de fabrication du verre, les sciences médico-légales, la préservation du patrimoine (vitraux) où l'on cherche à comprendre les mécanismes

de corrosion et de vieillissement du verre, mais encore le traitement des déchets vitreux provenant de l'industrie nucléaire[163]–[167][168]. Ces analyses sont dans la majorité des cas menées en SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy-Dispersive Spectroscopy), en XRF (X-ray Fluorescence Spectroscopy), en ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) ou LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Bien que ces techniques fournissent des analyses élémentaires performantes, notamment en termes de Limite de Détection et de précision, elles nécessitent une préparation fastidieuse et longue de l'échantillon, qui finit de plus très souvent par être détruit, ce qui en fait des méthodes d'analyses relativement coûteuses.

Dans ce contexte, la LIBS a récemment effectué une avancée importante dans le domaine de l'analyse du verre [168]–[172], [35], [36], en particulier pour les sciences médico-légales qui profitent de ses avantages comme la possibilité d'étudier l'échantillon à distance et sur site sans destruction, et ce pour un coût réduit, bien que les performances analytiques restent encore inférieures. C'est donc dans cette logique que nous avons souhaité tester notre Unité LIBS en analyse quantitative. En effet, le CRITT Matériaux Alsace possède un département qui, indépendamment de la technique LIBS, développe des compétences dans l'analyse et la caractérisation de verre, mais également dans l'expertise des défaillances des matériaux issus du verre ou encore dans la formulation de verres et émaux. Proposer des analyses quantitatives d'échantillons de verre par LIBS s'inscrit alors dans une démarche d'élargissement des compétences du CRITT.

### 2.3.2 Protocole expérimental

#### **Echantillons et éléments d'intérêts**

Cette étude sera conduite en deux temps. Tout d'abord nous évaluerons les performances de l'Unité LIBS dans le cas d'échantillons de verres « modèles », élaborés au sein du CRITT Matériaux Alsace par la technique de perles fondues. Cette technique consiste à introduire les oxydes dans une matrice verrière, dans notre cas du tétraborate de Lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), puis à chauffer le mélange dans un creuset à environ 1100°C, ce qui fait fondre la matrice de verre à l'intérieur de laquelle se dissolvent les matériaux à doser. On obtient alors une perle très homogène où les effets de matrices sont limités ; cette technique est d'ailleurs souvent pratiquée dans le cas de l'analyse par XRF. Dans un second temps, nous analyserons des échantillons « réels » arborant des couleurs différentes (donc potentiellement des effets matrices non

négligeables), des surfaces de profils aléatoires, et provenant de bouteilles type boisson gazeuse, mais également d'éclats de verre fourni par l'Institut National de la Police Scientifique basé à Lyon dans le cadre d'une collaboration entre l'ILM et l'INPS. Ces différents types d'échantillons sont illustrés dans le tableau 2.3.

Quatre éléments seront analysés dans cette étude, choisie parmi ceux étant présent dans les échantillons et connus pour avoir un rôle particulier dans les matrices de verre : le Titane et le Chrome pour leur pouvoir de coloration, le Baryum, utilisé pour réduire la dispersion du verre et/ou augmenter la résistance aux contraintes mécaniques, et le Calcium, injecté en proportion relativement importante (usuellement entre 5 et 15%) pour stabiliser le verre en apportant une protection chimique, contre les effets de l'eau par exemple. Les concentrations de ces éléments ont été déterminées dans tous les échantillons par un instrument XRF présent au CRITT Matériaux Alsace et constitueront les concentrations références ; le tableau 2.3 résume les résultats obtenus pour les 10 perles (8 pour la droite d'étalonnage et 2 « inconnus ») et les 8 échantillons provenant de l'industrie.

### **Protocole de mesure et sélection des raies d'intérêts**

L'Unité LIBS et ses contrôles décrits dans la partie 2.1 ont été utilisés pour mener cette étude de quantification. Des matrices 10x10 furent réalisées avec l'accumulation de 10 tirs par site, résultant en la production de 100 répliques pour chaque mesure. La distance inter cratère a été fixée à 200 $\mu$ m et l'énergie laser à 6mJ à 266nm. Les asservissements de la position de l'échantillon et de l'énergie laser ont été activés afin de garantir la meilleure qualité de mesure possible et l'émission du plasma collectée latéralement avec une fibre positionnée à 600 $\mu$ m au-dessus de la surface (déterminée dans une phase préalable d'optimisation). Les paramètres d'acquisition du spectromètre Czerny-Turner utilisé étaient les suivants : délai de 900ns, porte de 2  $\mu$ s, gain nul, réseau de 1200 traits/mm blazé à 300nm. Enfin le diamètre et la profondeur des cratères ont été mesurés après les expériences par microscopie résolue spatialement (Z-stack, Axio Imager.M2, Carl Zeiss) pour un diamètre moyen de 140 $\mu$ m ( $\pm 3\mu$ m) et une profondeur moyenne de 35 $\mu$ m ( $\pm 2\mu$ m), dont une photographie est donnée en figure 2.19.




Type d'échantillon	Nom de l'échantillon	Concentration (ppm)			
		Ti	Cr	Ca	Ba
Perles pour l'étalonnage 	PE1	45	223	12613	53
	PE2	32	160	8983	39
	PE3	17	81	4324	19
	PE4	9.0	42	2124	10
	PE5	4.0	18	891	4.0
	PE6	3.0	10	436	3.0
	PE7	2.0	7.0	274	2.0
	PE8	1.0	4.0	100	1.0
Perles « inconnues »	PE9	14	28	9160	10
	PE10	7.0	7.0	4319	5.0
Echantillons réels (bouteilles et éclats de verre)  	ER1	2300	470	32380	260
	ER2	60	223	29543	53
	ER3	137	42	23275	120
	ER4	83	750	13170	1050
	ER5	820	81.0	12613	-
	ER6	45	1100	2124	530
	ER7	-	-	434	300
	ER8	280	1450	-	10.0

Tableau 2.3 Concentrations des éléments d'intérêts dans les échantillons étudiés, déterminées par XRF et considérées dans la suite de l'étude comme concentrations références.

Le choix d'utiliser le spectromètre Czerny-Turner a été fait dans l'idée de maximiser la sensibilité de la mesure, par comparaison à celle obtenue avec le spectromètre Echelle. Cela suppose cependant une contrainte importante du fait de la courte gamme spectrale du spectromètre, environ 30nm. Nous avons donc choisi deux gammes spectrales, l'une allant de 330 à 360nm, l'autre de 435 à 460nm : la première contient les raies de Titane (Ti II 334,9nm) et de Chrome (Cr I 357,9nm), la seconde celles de Calcium (Ca I 445,6nm) et de Baryum (Ba II 455,4nm).

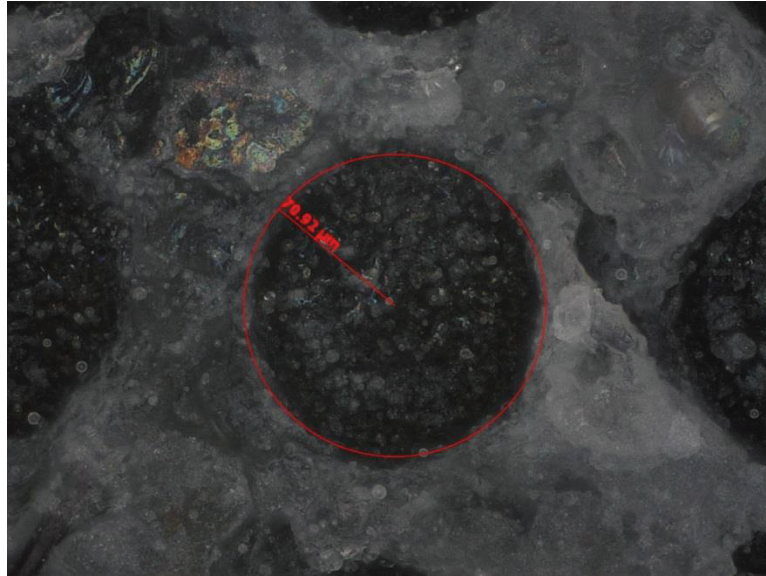


Figure 2.19 Image d'un cratère réalisée en Microscopie optique sur une des perles fondues. Le diamètre est de  $140\mu\text{m}$  et la profondeur de  $35\mu\text{m}$  (pour 10 tirs laser)

Aucune de ces raies n'est interférée. Cependant, si les raies choisies de Titane et de Calcium ne sont pas résonantes[175], et ont donc une probabilité très faible d'être affectées par l'autoabsorption, celles de Baryum et de Chrome le sont, ce qui nous a poussé à porter une attention particulière aux spectres (figure 2.20) durant les expériences afin de s'assurer de l'absence d'autoabsorption.

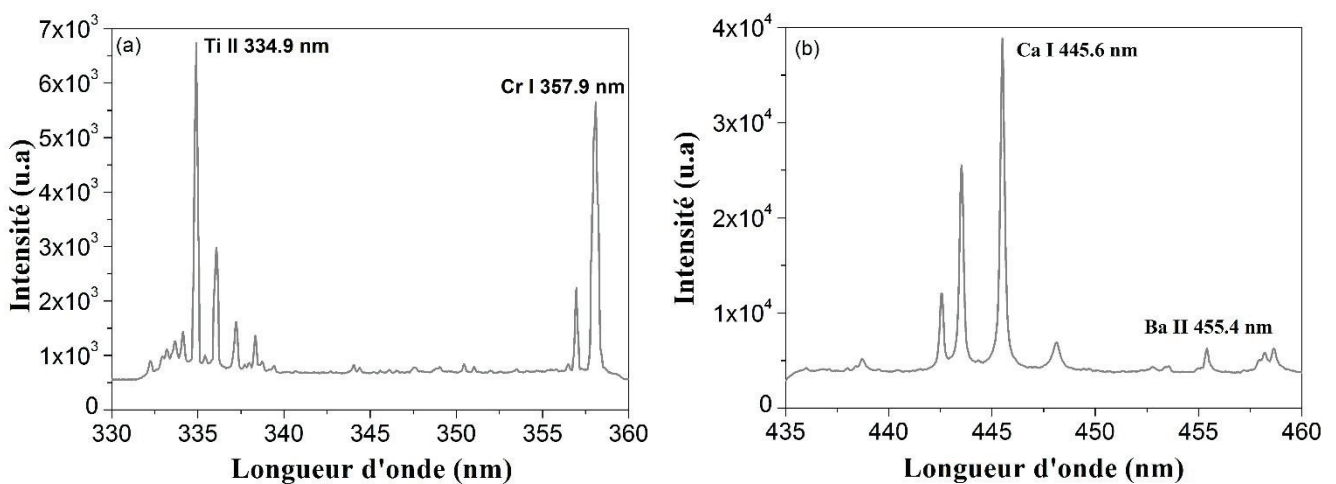


Figure 2.20 Spectres d'émissions des deux gammes spectrales sélectionnées contenant les 4 raies d'intérêts. Ces spectres sont issus d'un des échantillons de l'étude (ER3).

### 2.3.3 Performances de l'étalonnage sur perles fondues

#### Droite d'étalonnage

Les droites d'étalonnage des quatre éléments d'intérêt sont données en figure 2.22. Il est à noter que les intensités ont été extraites à partir d'un programme développé sous LabVIEW spécifiquement pour cette étude et dont la principale fonction est de modéliser (modèle polynomial) la ligne de base sous la raie sélectionnée, de détecter le pic de cette même raie et de retrancher la première valeur à la seconde afin d'obtenir une intensité dont est retirée la contribution de la ligne de base ; la figure 2.21 montre l'exemple de l'extraction de l'intensité de la raie de Baryum, raie se situant dans le pied de la raie de Lithium, justifiant l'utilisation de cette méthode d'extraction. Sont affichées pour chaque élément en figure 2.22 les intensités représentant la moyenne des 100 répliques et les déviations standards associées. On y voit également la modélisation linéaire obtenue en appliquant la méthode des moindres carrés[109] aux données expérimentales dont l'équation est :

$$y = a + p.x \quad (2.1)$$

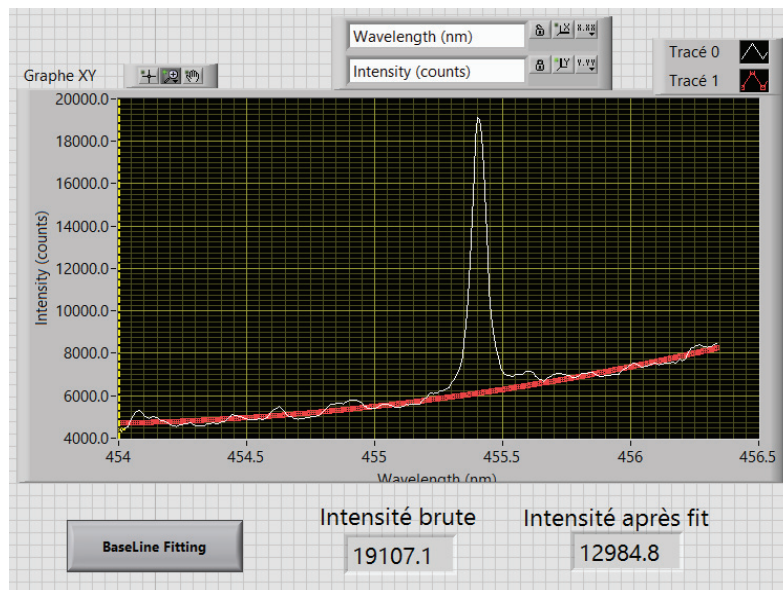


Figure 2.21 Capture d'écran du programme LabVIEW destiné à extraire l'intensité des raies d'intérêt. Ici le cas du Baryum (455,4 nm) se situant dans le pied de la raie de Lithium avec en rouge la modélisation de la ligne de base et les intensités brutes, tenant compte de la ligne de base, et après fit, retranchant la ligne de base à la valeur du pic de la raie choisie.

avec  $y$  l'intensité de la raie sélectionnée,  $a$  l'ordonnée à l'origine,  $p$  la pente de la courbe de calibration et  $x$  la concentration de l'élément déterminée par XRF. Sont également listés sur le

tableau 2.4 les coefficients de linéarité  $R^2$  associés à chaque courbe de calibration et les limites de détection estimées selon la formule suivante :

$$LoD = 3.\sigma_B/p \quad (2.2)$$

Où  $\sigma_B$  est l'écart type du blanc sur les 100 répliques, prises près de la raie d'émission considérée, et  $p$  la pente de la courbe de calibration. Selon cette définition, toute valeur supérieure à  $3.\sigma_B$  aura 99% de probabilité d'être due à la présence effective de l'analyte. Le tableau 2.4 donne également les limites de détections obtenues en analyse XRF à titre de comparaison. Il ressort de ces courbes de calibrations que nous obtenons des limites de détection sub-ppm pour les trois éléments en trace, le Titane, le Chrome et le Baryum. Malgré la large plage de concentration du Calcium, qui n'est pas forcément adaptée à une analyse quantitative sensible, la limite de détection reste très basse à 2,29 ppm. On peut remarquer que cela souligne la capacité qu'a la LIBS à mener une analyse quantitative satisfaisante dans une large gamme de concentration. On note également une excellente correspondance entre la modélisation de la droite d'étalonnage et la réponse en intensité des divers éléments, avec des coefficients de linéarité supérieurs à 0,999.

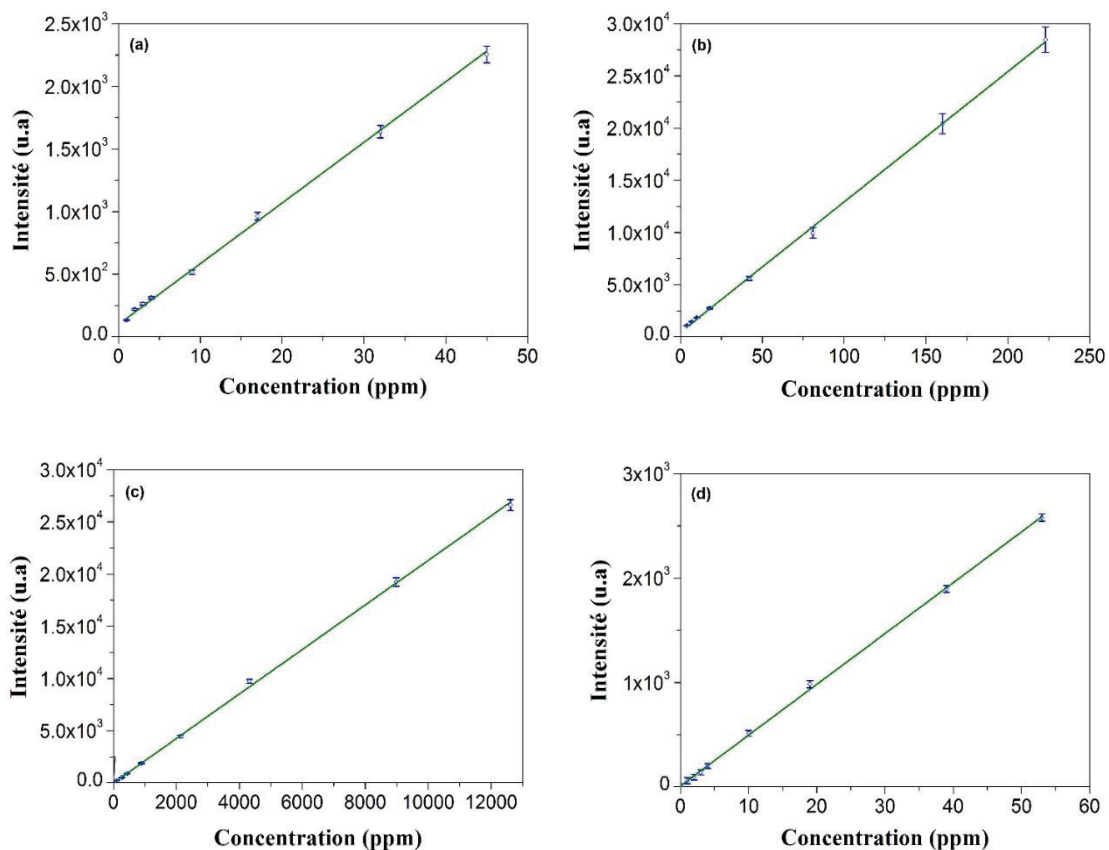


Figure 2.22 Intensités relevées et modélisation linéaire de la courbe d'étalonnage pour les quatre éléments d'intérêts : Ti (a), Cr (b), Ca (c) et Ba (d).



Eléments	pente $p$	Ordonnée à l'origine $a$	$R^2$	$\sigma_B$	LdD (ppm)	LdD XRF (ppm)
Ti	47.8	113	0.99994	9.39	0.59	0.20
Cr	123	594	0.99991	28.8	0.71	0.60
Ca	2.11	-19.9	0.99983	1.61	2.29	0.10
Ba	49.0	7.00	0.99987	11.4	0.70	0.10

Tableau 2.4 Liste des paramètres issus des régressions linéaires (pente, ordonnée à l'origine, coefficient de linéarité  $R^2$ , écart type du bruit et limite de détection). Les LdD estimées à partir des analyses XRF sont également fournies.

Enfin les limites de détection estimées pour les analyses LIBS se situent dans le même ordre de grandeur pour les 3 éléments en trace (à un ordre de grandeur pour le calcium) que celles estimées en XRF. Ceci confirme que la LIBS peut être une technique d'analyse très sensible et, qu'à défaut d'en être un concurrent, être un complément aux analyses XRF.

### Répétabilité de la mesure

La répétabilité peut être définie comme la variabilité des résultats d'une série de mesures d'un même échantillon réalisées dans des conditions proches, signifiant dans la plupart des cas durant un laps de temps court. Une mesure pouvant être juste, mais peu répétable, ou l'inverse, (figure 2.23), nous avons voulu estimer la répétabilité de nos mesures à travers le ratio  $2\sigma_s / C$  où  $\sigma_s$  est la déviation standard de la mesure de la concentration déduite des 100 répliques et  $C$  la concentration moyenne. Les résultats sont réunis dans le tableau 2.5.

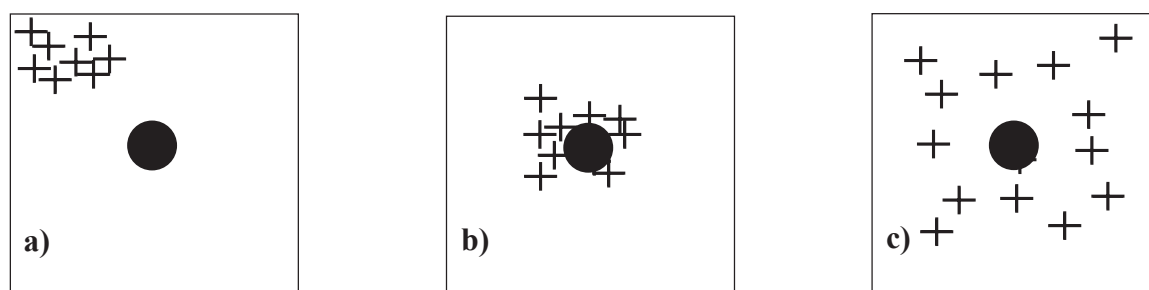


Figure 2.23 Exemple de différents types de mesures : a) répétable, mais non juste, b) répétable et juste, c) juste, mais peu répétable (valeurs bien centrées, mais avec une grande dispersion)



Pour le Titane, le Chrome et le Calcium, de très bonnes répétabilités sont obtenues avec des valeurs moyennes sur l'ensemble des échantillons de 6,5%, 6.2%, 4,6% respectivement pour Ti, Cr et Ca, ce qui donne pour ces trois éléments une répétabilité moyenne de la mesure LIBS de 5,8%. Cela montre d'une part que les échantillons présentent une bonne homogénéité pour ces éléments, mais également démontre les bonnes performances de l'Unité LIBS. En ce qui concerne le Baryum, les résultats de répétabilité sont très satisfaisants pour les échantillons de haute concentration. Mais plus la concentration diminue et plus la répétabilité se dégrade, en particulier en dessous de 10ppm. Cela peut être mis en corrélation avec le fait que la raie sélectionnée (figure 2.20) n'est sûrement pas la raie présentant la meilleure réponse, et donc pas celle-là plus adaptée à une analyse quantitative, ce qui témoigne du lien étroit entre le rapport signal sur bruit et l'estimation de la répétabilité de la mesure. On peut également émettre l'hypothèse que le Baryum se dilue de façon moins efficace que les autres éléments dans la matrice de tétraborate de Lithium.

Eléments	Répétabilité (%)									
	Echantillons de haute concentration					Echantillons de basse concentration				
	PE1	PE2	PE3	PE4	Moyenne	PE5	PE6	PE7	PE8	Moyenne
Ti	6.0	6.1	6.7	7.0	6.4	6.5	8.5	5.9	5.9	6.7
Cr	8.5	9.5	10	6.8	8.7	4.8	3.0	3.3	3.6	3.7
Ca	4.0	4.3	3.8	5.1	4.3	4.9	5.3	4.4	5.0	4.9
Ba	2.6	3.3	6.9	11	5.9	23	34	60	104	56

Tableau 2.5 Mesure de la répétabilité des mesures des éléments d'intérêts dans chaque échantillon, défini comme le rapport  $2\sigma_s/C$  des 100 répliques.

### Reproductibilité de la mesure (sur trois mois)

Après la répétabilité de la mesure, la robustesse de l'Unité LIBS sur une longue période de temps a été évaluée. Pour cela, nous avons reproduit la même expérience de quantification en suivant rigoureusement le même protocole après une période de trois mois, dans le but de mesurer la reproductibilité de nos étalonnages. La reproductibilité peut être définie comme la variabilité des résultats d'une série de mesure d'un même échantillon effectuée de manière espacée dans le temps. Nous avons donc obtenu de nouvelles droites d'étalonnage (mesure 2

dans le tableau) dont les paramètres sont comparés à ceux obtenus 3 mois plus tôt (mesure 1) dans le tableau 2.6.

Nous pouvons relever l'importante similarité des résultats, indiquant une superposition des droites. En particulier les limites de détection sont similaires, ne variant que de quelques % (pour des valeurs très faibles). Il est donc possible de considérer que les mesures de l'Unité LIBS sont fiables, et ce sur une longue période de temps. Cela provient dans un premier lieu de la qualité des échantillons, qui peuvent être assimilés à des échantillons modèles. Cependant, ces résultats soulignent également l'importance de contrôler les paramètres liés à la mesure comme l'énergie du laser, la position de la fibre de détection, de la position de la surface de l'échantillon par rapport au point focal du faisceau laser et par conséquent l'importance de leurs asservissements. Il est utile de préciser à nouveau que durant ces 3 mois l'Unité LIBS a été utilisée à de très nombreuses occasions dans diverses configurations (énergie, position de fibre, position de focalisation, échantillons de toute nature), confirmant également la robustesse du protocole de mesure choisi.

Paramètres de la courbe de calibration		Eléments			
		Ti	Cr	Ca	Ba
Pente	Mesure 1	47.77	121.60	2.11	48.96
	Mesure 2	47.10	122.54	2.19	47.88
	$\Delta$ (%)	1.4	0.74	3.8	2.2
Ordonnée à l'origine	Mesure 1	112.6	594.2	-19.9	7.0
	Mesure 2	110.8	573.6	-21.0	7.8
	$\Delta$ (%)	1.6	3.5	5.5	11
$R^2$	Mesure 1	0.99994	0.99991	0.99983	0.99987
	Mesure 2	0.99992	0.99997	0.99914	0.99963
	$\Delta$ (%)	0.002	0.006	0.069	0.024
LdD (ppm)	Mesure 1	0.59	0.71	2.29	0.70
	Mesure 2	0.59	0.70	2.10	0.72
	$\Delta$ (%)	0	1.4	8.3	2.9

Tableau 2.6 Mesure de la reproductibilité des paramètres issus de deux droites d'étalonnage réalisées sur les mêmes échantillons suivant le même protocole. Une période de 3 mois sépare les mesures 1 et 2.

### Utilisation de la courbe de calibration sur des échantillons inconnus

Nous venons de voir que les mesures de l'Unité LIBS sont répétables et reproductibles. Cependant, et comme le souligne la figure 2.23, cela ne signifie pas pour autant que la mesure est juste, ou précise. Pour cela, nous avons donc essayé de déterminer la concentration de deux perles « inconnues » (PE9 et 10), non utilisées pour le tracé de l'étalonnage, et de deux échantillons réels (ER2 et 3). Les compositions élémentaires de ces inconnus ont été mesurées par analyse XRF et constituent les données références. Après avoir appliqué le même protocole de mesure LIBS à ces échantillons, nous avons introduit les intensités collectées dans les droites d'étalonnage affichées en figure 2.22 pour les comparer à celles obtenues par XRF. Les histogrammes de la figure 2.24 résument ces résultats.

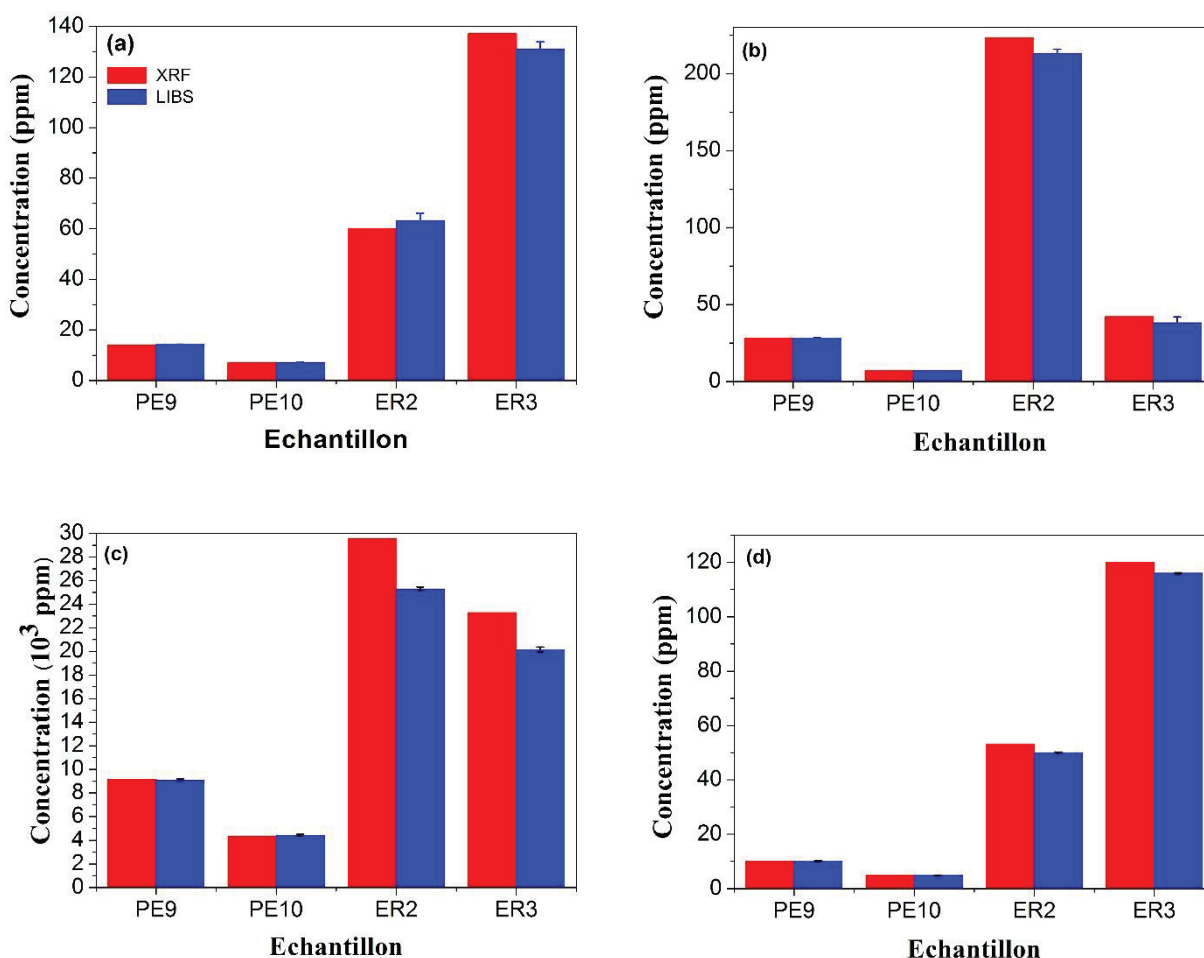


Figure 2.24 Comparaisons des concentrations dans les échantillons inconnus mesurées par LIBS avec les droites d'étalonnage et par analyse XRF pour les éléments de a) Ti, b) Cr, c) Ca et d) Ba.

Cette figure montre une bonne correspondance entre les concentrations mesurées par XRF et celles estimées à partir des droites d'étalonnage réalisées avec notre Unité LIBS. On note cependant une estimation plus précise des concentrations pour les perles PE9 et PE10 que pour les échantillons réels ER2 et ER3, ce qui peut logiquement s'expliquer par des effets de matrices plus importants dans les échantillons non préparés. Ceci est d'autant plus vrai pour le Calcium dont la plage de concentration accentue la difficulté de la mesure. Le tableau 2.7 apporte des informations supplémentaires en collectant pour chaque élément et échantillon le biais entre les deux mesures, défini comme la différence relative entre les concentrations mesurées par LIBS et XRF, le taux de recouvrement, à savoir le ratio entre les mesures LIBS et XRF, et enfin la précision de la mesure, définie comme le ratio entre l'incertitude de la mesure de la concentration par LIBS ( $2\sigma_s$ ) et cette même concentration.

Eléments		Echantillon				Moyenne
		PE9	PE10	ER2	ER3	
Ti	Concentration (ppm)	14	7	60	137	54.5
	Biais (%)	1.4	1.4	5.0	4.4	3.1
	Recouvrement (%)	101	101	105	96	101
	Précision (%)	2.5	4.2	9.8	4.4	5.3
Cr	Concentration (ppm)	28	7	223	42	75
	Biais (%)	0.7	2.9	4.5	9.5	4.4
	Recouvrement (%)	101	97	96	91	96
	Précision (%)	0.9	6.2	2.6	21	7.5
Ca	Concentration (ppm)	9160	4319	29543	23275	16574
	Biais (%)	0.6	2.2	14	13	7.7
	Recouvrement (%)	99	102	86	87	93
	Précision (%)	2.3	3.6	14	22	11
Ba	Concentration (ppm)	10	5	53	120	47
	Biais (%)	2.0	2.0	5.7	3.3	3.2
	Recouvrement (%)	102	98	94	97	98
	Précision (%)	3.9	4.9	12	4.0	6.3

Tableau 2.7 Evaluation de la précision de la mesure LIBS sur les différents échantillons ainsi que son biais et son taux de recouvrement par rapport aux mesures XRF.

En ce qui concerne les perles, d'excellents résultats sont obtenus avec des biais inférieurs à 3% et une précision de la mesure se situant entre 1 et 6%, et ce pour des gammes de concentrations relativement larges, de quelques ppm à plusieurs milliers. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec les échantillons réels, on peut souligner le rôle prépondérant de l'homogénéité de l'échantillon étudié sur la précision de la mesure, ce qui en soit ne constitue pas une surprise. Toutefois, si l'on excepte le cas du Calcium, dont l'exceptionnelle étendue de la gamme de concentration rend son analyse singulière, nous pouvons noter que le biais n'excède pas 10% et se situe même dans la plupart des cas sous 5% pour les éléments considérés. Ainsi, de façon plus générale, le biais moyen pour tous les éléments (en tenant compte du calcium) de la mesure de l'Unité LIBS par rapport à la mesure XRF est de 4,5% et la précision moyenne de 7,5%, ce qui nous permet de conclure que l'Unité LIBS, par une optimisation et un contrôle actif des paramètres de mesure, en particulier l'énergie du laser et les positions de la fibre de détection et de la surface de l'échantillon, permet de conduire des mesures de quantification précises et fiables, les effets de matrices des échantillons réels inconnus n'ayant qu'un effet modéré sur la prédiction de la concentration.

### 2.3.4 Performances de l'étalonnage sur des échantillons réels non homogénéisés

Nous avons vu les performances en quantification de l'Unité LIBS sur des perles de verres préparées au sein du CRITT Matériaux Alsace en termes de répétabilité, de reproductibilité et de précision. Nous avons également évalué la capacité des étalonnages issus de cette étude à prédire la concentration d'échantillons inconnus, dont deux étaient des éclats de verre provenant de bouteilles et de vitres et par conséquent non préparés (aucune homogénéisation ni polissage de la surface). Dans cette dernière partie, nous allons tenter d'établir des droites d'étalonnage à partir de ce même type d'échantillons, qui ont la particularité d'arborer des couleurs différentes et des profils de surfaces aléatoires (tableau 2.3). Le même protocole d'expérience sera appliqué aux 8 échantillons, notés ER dans le tableau 2.3. Il est à noter que les gammes de concentrations sont plus étendues que dans les perles. On peut donc s'attendre à ce que des phénomènes d'autoabsorption aient lieu, ce qui nous conduirait alors à privilégier le modèle quadratique plutôt que linéaire dans le choix du modèle de régression. La figure 2.25 présente les courbes d'étalonnage obtenues dans les échantillons ER ainsi que celles provenant des

perles, afin d'établir une comparaison. Comme nous le suggérons, il s'avère que le modèle quadratique est le plus adapté pour la modélisation de ces nouvelles courbes

$$y = a + b_1.x + b_2.x^2 \quad (2.3)$$

avec  $y$  l'intensité de la raie sélectionnée,  $a$  l'ordonnée à l'origine,  $b_1$  le coefficient de la composante linéaire,  $b_2$  celui de la composante quadratique et  $x$  la concentration de l'élément déterminée par XRF. Tous ces paramètres sont réunis dans le tableau 2.8. De ces courbes peuvent être ressortis deux comportements. La première portion de l'étalonnage sur les échantillons ER, correspondant à la partie inférieure de la gamme de concentration des éléments, est similaire à celle sur les perles. Mais le nouvel étalonnage s'incurve rapidement, témoignant de l'effet de matrice présent dans ce second lot d'échantillon.

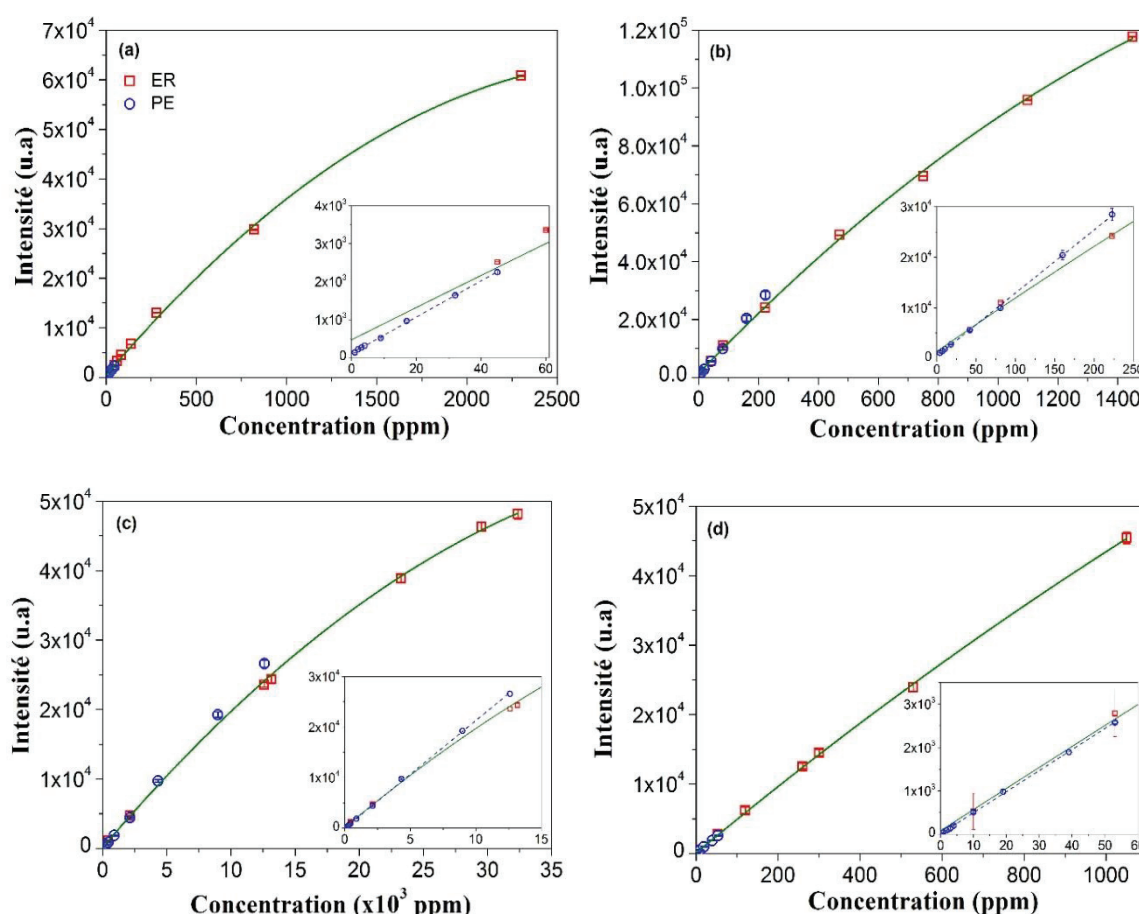


Figure 2.25 Intensités mesurées sur les échantillons « réels » ER (carrés rouges) et les perles (ronds bleus). Pour chaque élément, a) Ti, b) Cr, c) Ca et d) Ba, la courbe verte représente la modélisation quadratique de la courbe d'étalonnage des échantillons ER et la droite en pointillés bleus celle de la modélisation linéaire de l'étalonnage des perles PE. Un agrandissement de la zone correspondant aux basses concentrations est également visible.

Eléments	$b_1$	$b_2$	Ordonnée à l'origine $a$	$R^2$
Ti	42.6	$-7.2 \times 10^{-3}$	469	0.9989
Cr	108	$-1.9 \times 10^{-2}$	1363	0.9991
Ca	2.17	$-2.1 \times 10^{-5}$	131	0.9990
Ba	48.9	$-5.5 \times 10^{-3}$	81	0.9997

Tableau 2.8 Liste des paramètres issus des modélisations quadratiques des courbes d'étalonnage pour les éléments d'intérêts dans les échantillons réels ER

Le tableau 2.8 montre une très bonne corrélation entre les données expérimentales et les modèles quadratiques choisis, avec des  $R^2 > 0.998$  pour tous les éléments. Cela confirme que malgré la disparité des échantillons analysés, l'Unité LIBS est capable de fournir des mesures dont la modélisation par régression quadratique permet de prendre en compte de façon satisfaisante la saturation des données expérimentales (due en outre à l'autoabsorption, à la plage étendue de la gamme spectrale et aux effets de matrices). On peut par ailleurs noter que le coefficient du terme quadratique reste négligeable par rapport à celui du terme du linéaire. Ce dernier est du reste pour tous les éléments très proches du coefficient linéaire des droites d'étalonnage issues des perles (figure 2.22 et tableau 2.4).

Enfin nous pouvons justifier le choix du modèle quadratique si l'on considère les tests répertoriés dans les travaux de *Mermet* [109]. Ces derniers ont pour but de fournir un moyen de choisir entre les modèles linéaires et quadratiques pour l'étalonnage. Le premier consiste à montrer que le coefficient du terme quadratique  $b_2$  est (ou non) statistiquement différent de 0, c'est-à-dire que l'incertitude sur ce terme contient la valeur 0 :

$$b_2 - t \cdot s_{b_2} < 0 < b_2 + t \cdot s_{b_2}$$

avec  $t$  le coefficient de Student pour un niveau de risque donné (dans notre cas pourcentage de confiance de 95%) et  $s_{b_2}$  l'incertitude sur la coefficient quadratique  $b_2$ . Si cette condition est remplie, alors le coefficient quadratique peut être négligé et le modèle linéaire appliqué, sinon le modèle quadratique est le plus adéquat.

Le second test, appelé test F, a pour fonction de comparer les déviations standard résiduelles  $s_{y/x}$  des deux modèles linéaires et quadratiques à travers le rapport :

$$F = s^2_{y/x \text{ linéaire}} / s^2_{y/x \text{ quadratique}}$$

Si  $F < F(\alpha, n-2, n-3)$  avec  $\alpha$  le niveau de risque choisi et  $n$  le degré de liberté de l'étalonnage, alors le modèle linéaire doit être adopté, sinon le modèle quadratique est choisi. Le tableau 2.9 illustre l'application du premier test dans notre cas et conforte notre choix d'utiliser le modèle quadratique.

Eléments	$b_2$	$s_{b2}$	Modèle à choisir
Ti	$-7.2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-18}$	quadratique
Cr	$-1.9 \times 10^{-2}$	$1.68 \times 10^{-17}$	quadratique
Ca	$-2.1 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-21}$	quadratique
Ba	$-5.5 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-18}$	quadratique

Tableau 2.9 Application du test sur l'incertitude du coefficient quadratique. Ce test montre que ce coefficient ne peut pas être négligé et que le modèle quadratique est le plus adapté.

Tout au long de ce chapitre, nous avons décrit l'Unité LIBS qui a été développée au CRITT Matériaux Alsace, en partenariat avec l'Institut Lumière Matière, le but étant de fournir au CRITT un nouvel instrument LIBS dont les performances analytiques sont améliorées à la vue de l'état de l'art de la technique. Cette amélioration a été rendue possible par la mise en place d'outils permettant de contrôler les paramètres susceptibles d'être soumis à de fortes fluctuations comme l'énergie du laser (en particulier en UV) ou la surface de l'échantillon, autorisant ainsi une étude efficace d'échantillons dont les surfaces n'ont pas été polies, ce qui stabilise de façon significative le signal LIBS collecté à court et long terme. Ils donnent également la possibilité d'augmenter la sensibilité de la mesure en offrant une adaptabilité de la position des fibres de détection, mais également de la position du focus laser par rapport à la surface de l'échantillon. L'efficacité de ces moyens de contrôle a été validée à travers l'étude quantitative de perles de verre, constituant des échantillons « modèles » et de fragments provenant de bouteilles et d'éclats de vitres, qui sont eux soumis aux effets de matrices. Les résultats ont démontré la fiabilité des mesures LIBS obtenues avec l'Unité LIBS.

Celle-ci a cependant également été conçue pour être un outil polyvalent. En particulier, la partie ablation laser de l'Unité LIBS, couplée à ses outils de contrôles, sera utilisée pour les expériences relatées dans la partie III de ce rapport et concernant l'imagerie des molécules sur



des cibles polymères et plastiques. Pour cela, une instrumentation spécifique, inspirée des précédents travaux de l'Institut Lumière Matière sur l'imagerie des molécules, a été développée et mise en place aux côtés de l'Unité LIBS. Cette instrumentation sera l'objet central du chapitre 3 à suivre.

## ***CHAPITRE 3.***

# ***Développement d'une instrumentation complémentaire de l'Unité LIBS destinée à l'imagerie des molécules sur cibles polymères et plastiques***

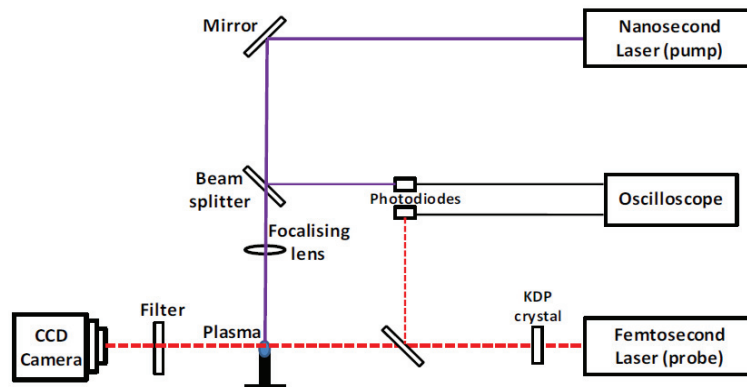
Le présent chapitre sera dédié à la description de l'instrumentation d'imagerie développée au CRITT dans le but d'observer le comportement spatio-temporel d'espèces moléculaires dans les plasmas induit sur des échantillons polymères et plastiques, dont les résultats seront présentés dans la partie III de ce rapport. Cette instrumentation est une version améliorée de celle déjà mise au point par l'Institut Lumière Matière et les études qui en découleront s'inscrivent dans la continuité des travaux de thèse de Sylvain Grégoire ; travaux également issus de la collaboration entre le CRITT et l'ILM. Nous présenterons dans un premier temps l'ancienne version du montage expérimental d'imagerie avant d'en expliquer les principaux concepts sous-jacents (imagerie spectroscopique différentielle, traitement d'images). La nouvelle version sera ensuite détaillée et validée à travers une étude croisée entre l'imagerie et la spectroscopie de plasma. Enfin un exemple d'imagerie différentielle sera donné pour les molécules d'intérêts de la partie III.

### **3.1 Contexte général de l'imagerie de plasma induit par laser et développement d'une technique d'imagerie différentielle**

### 3.1.1 Différentes techniques déjà utilisées pour l'imagerie de plasma

Si les techniques spectroscopiques, d'absorption, d'émission ou autres, ont largement contribué à l'étude et au diagnostic du plasma induit par laser[70], [176]–[179], les techniques d'imagerie ont tout de même montré leur intérêt. En effet l'information spatiale qu'elles apportent peut s'avérer précieuse, voire essentielle, notamment pour la compréhension de la structure interne du plasma. On peut notamment citer le cas de l'ombroscopie, qui est utilisée pour observer l'évolution de l'onde de choc du plasma (figure 3.1). A un système d'ablation LIBS classique est ajouté un second laser, qualifié de faisceau « sonde » qui passe à travers le plasma induit par laser. Le changement de densité qui s'opère entre le gaz ambiant et le gaz subissant les effets de l'onde de choc du plasma va induire un gradient de l'indice de réfraction. Les rayons du faisceau sonde vont alors être réfractés à travers le plasma, projetant sur le capteur CCD une ombre qui permet de suivre l'évolution du plasma. Cette technique a notamment été utilisée dans [180]–[182].

a)



b)

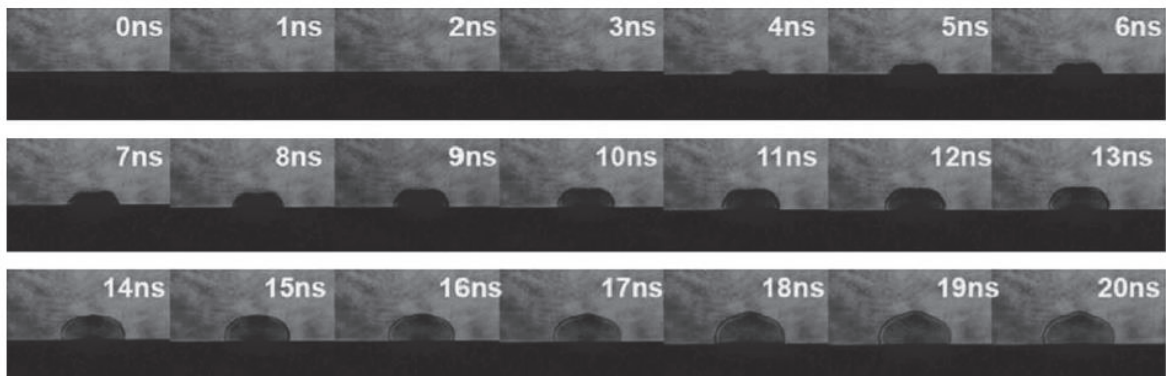


Figure 3.1 a) Exemple de montage expérimental d'ombroscopie et b) d'images de plasma obtenues par ce type de montage. Le montage est issu de [183] et les images de [184].

Nous pouvons également évoquer les travaux utilisant la focalisation de l'image du plasma sur la fente d'un spectromètre. Dans cette configuration, dont on peut voir un exemple en figure 3.1, l'image obtenue sur la caméra est une image 2D avec dans une direction le spectre d'émission et dans l'autre la distribution des espèces émettrices selon l'axe normal ou radial par rapport à la surface de l'échantillon. Un déplacement de l'échantillon est alors nécessaire pour sonder l'autre axe, ce qui en constitue une limitation majeure. *Aragon et al* [185] se sont servis d'un tel montage expérimental pour corréler les distributions spatiales de la température ou de la densité électronique avec celles des espèces atomiques et ioniques du fer. Plus proche des travaux de ce rapport, d'autres auteurs ont employé cette méthode pour étudier les bandes moléculaires [87], [127], [131], [186].

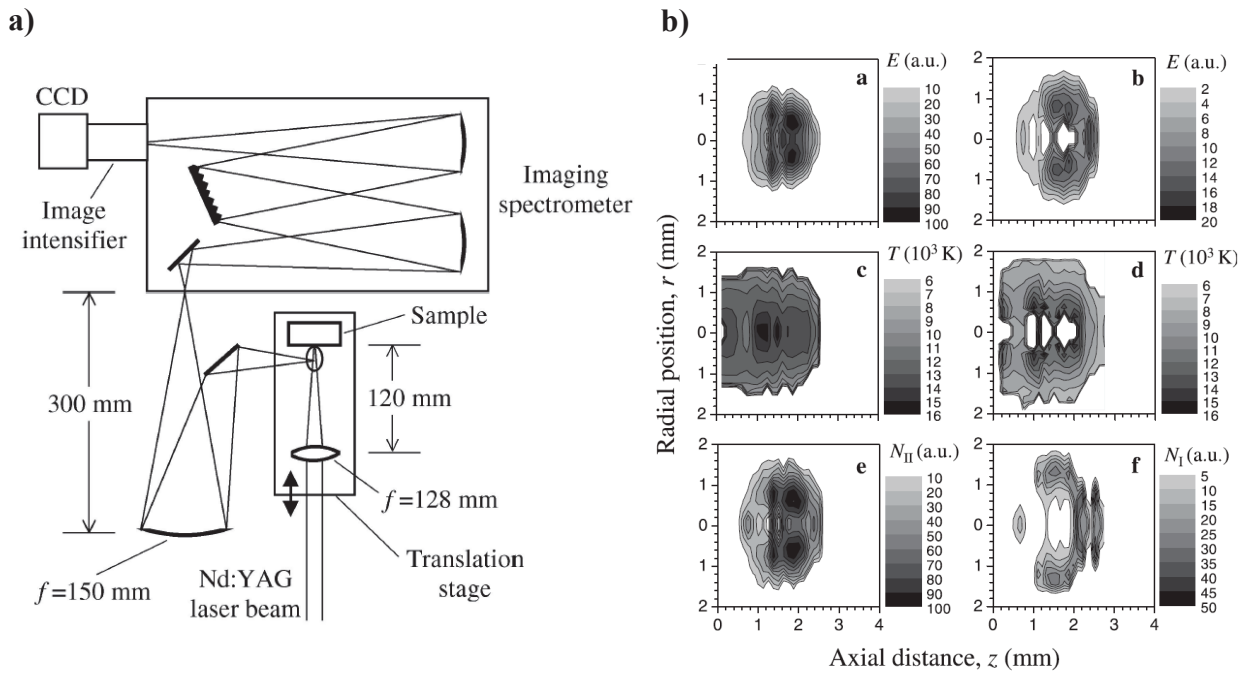


Figure 3.2 a) Exemple de montage expérimental où l'image d'un plasma est focalisée sur la fente d'un spectromètre et collectée sur le capteur d'une caméra CCD. b) Il est alors possible de remonter à la distribution (ici radiale) de la température, de la densité électronique ou de l'émission d'une espèce. Ces images sont tirées de [185].

De façon plus directe, il est également possible d'imager les plasmas induits par laser en focalisant l'image du plasma sur un capteur CCD ou ICCD sans intermédiaire autre que l'optique de collection. Cette configuration a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de pouvoir être résolue spectralement par l'utilisation de filtres interférentiels, bien que cela nécessite alors autant de filtres qu'il y a d'espèces à imager. Cette méthode a été adoptée dans

divers types de travaux, que ce soit pour étudier la dynamique du plasma [187]–[189], les paramètres influant cette dynamique comme le gaz ambiant ou la longueur d’onde du faisceau [190]–[193], les bandes moléculaires [194]–[197] ou plus récemment [198] pour obtenir des informations quantitatives (figure 3.3).

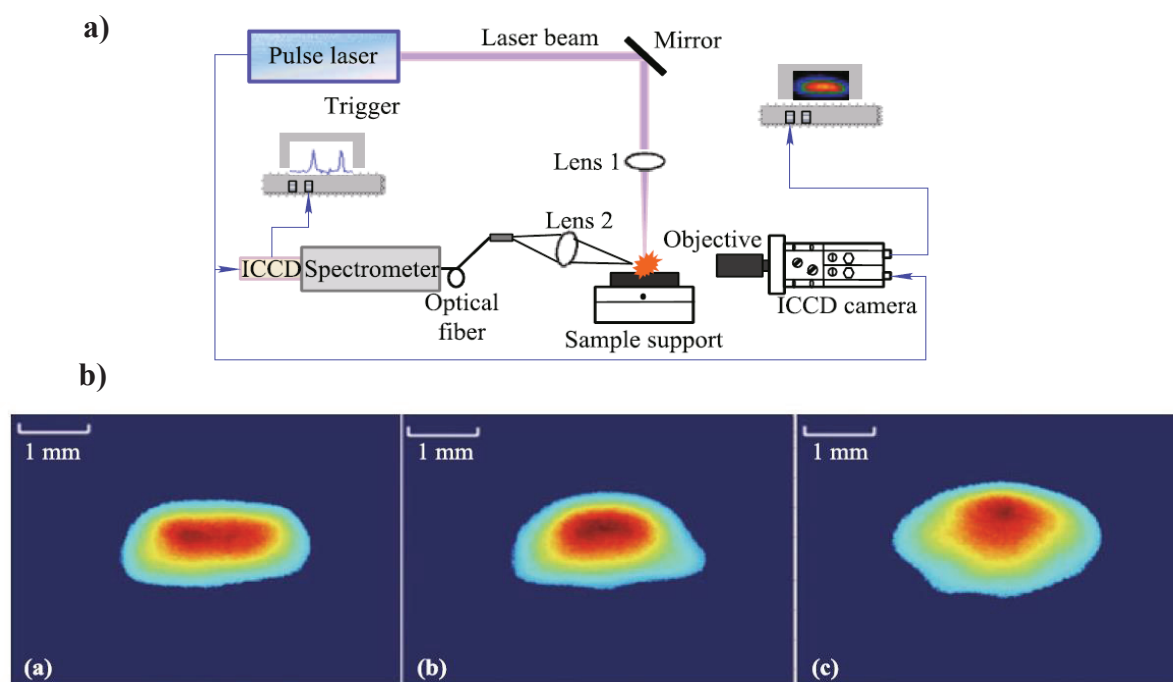


Figure 3.3 a) Exemple de montage expérimental d’imagerie directe par caméra ICCD issu de [198] et b) images de plasma résultant de cette expérience dont le but est d’optimiser des analyses quantitatives sur des cibles métalliques en normalisant les mesures par l’intensité collectée en imagerie.

Ces exemples ne constituent bien sûr pas une liste exhaustive, mais donnent un aperçu des principales techniques utilisées pour imager les plasmas induits par laser. Mais il existe aussi pour cela d’autres méthodes comme la strioscopie[13][14], l’imagerie par transformée de Fourier[201] ou l’interférométrie [202], [203].

### 3.1.2 Développement de l’imagerie spectroscopique différentielle

#### Une première version du montage

Les différents montages expérimentaux d’imagerie de plasma présentés précédemment ont tous en commun l’impossibilité de retirer la contribution du continuum à l’image acquise. Or, lorsque l’on cherche à observer la distribution spatiale d’espèces (atomiques, ioniques ou

moléculaires), ce continuum rend difficile, voire impossible, leur détection aux courts délais après l'impulsion laser du fait d'un rapport signal sur bruit extrêmement faible. Ceci est donc préjudiciable pour la compréhension des phénomènes responsables de la répartition spatiale des espèces au cours de l'évolution du plasma. Dans ce contexte, *Vincent Motto-Ros et al* [204], de l'Institut Lumière Matière, ont proposé en 2012 une méthode d'imagerie appelée imagerie spectroscopique différentielle destinée à répondre à cette problématique, en particulier pour le cas de l'observation de l'évolution spatio-temporelle de certaines espèces moléculaires dans les plasmas induits par laser sur cible polymère. Son principe expérimental est illustré dans la figure 3.4, issue de la thèse de Qianli Ma [205].

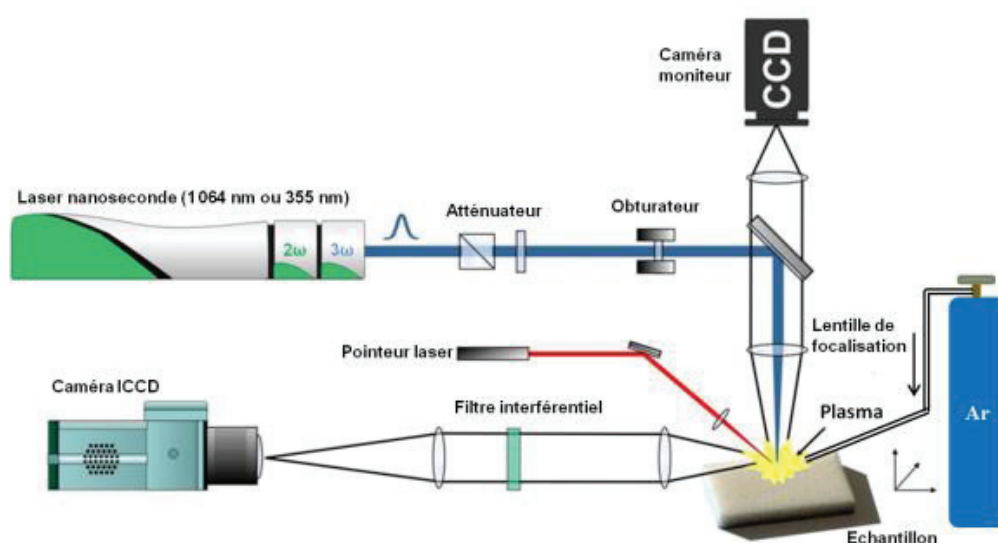
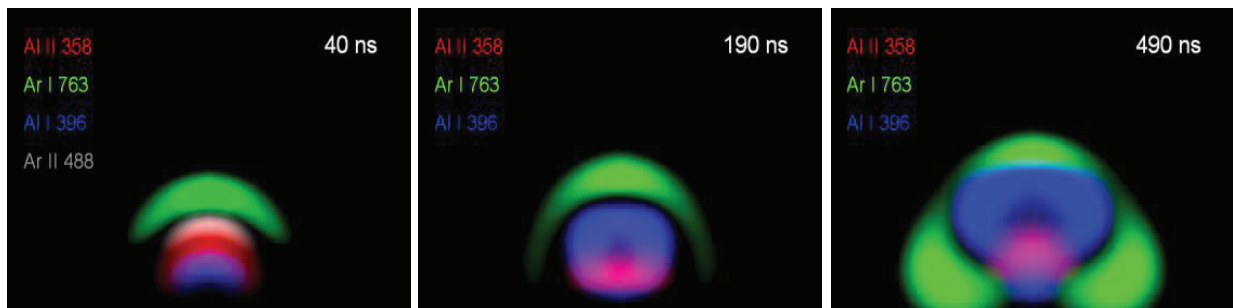


Figure 3.4 Montage expérimental de l'imagerie spectroscopique différentielle, couplé à un système d'ablation laser. Cette image est issue de [205]

Le système d'ablation est sensiblement identique à celui décrit dans le chapitre 2, comprenant notamment un pointage laser pour le contrôle de la position de l'échantillon et une caméra pour imager la surface de ce dernier. A noter également la présence d'un conduit pouvant amener un flux de gaz d'Argon en cas de nécessité. Ce que ce montage propose de nouveau est la collection du plasma. En effet une lentille de focale 7,5cm collecte la lumière du plasma et une seconde, de focale 20cm, la focalise directement sur le capteur d'une caméra ICCD. Entre ces deux lentilles est disposé un support à l'intérieur duquel est glissé un filtre interférentiel centré sur la raie de l'espèce à étudier. Un second filtre, dont la longueur d'onde centrale est légèrement décalée par rapport au premier, permet d'enregistrer la contribution du continuum au voisinage de l'espèce d'intérêt. Un traitement numérique, qui sera détaillé un peu plus loin, permet de soustraire les deux images et d'imager la contribution de l'espèce seule sans le continuum. Ce

montage rend donc possible l'observation de l'évolution spatio-temporelle de cette espèce à partir d'un délai très court après l'impulsion laser, typiquement quelques nanosecondes seulement. Il a notamment été utilisé par *Qianli Ma* [205] pour étudier la vapeur d'ablation et du gaz dans le plasma induit sous irradiance UV et IR à travers la visualisation des raies d'Aluminium (de la cible) et d'Argon (du gaz ambiant). *Motto-Ros et al* l'ont également appliqué à l'observation de l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires C2 et CN dans des échantillons polymères [204]. La figure 3.5 illustre ces deux exemples.

a)



b)

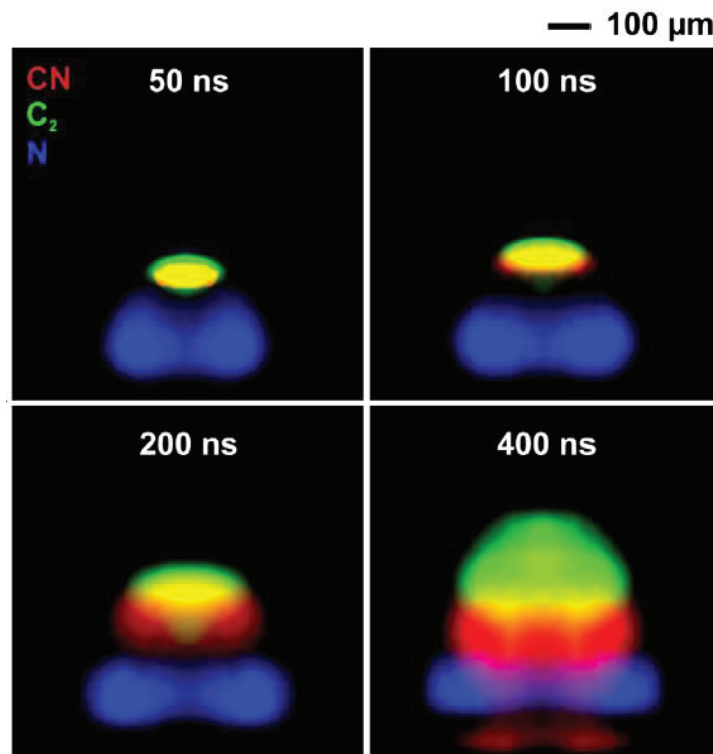


Figure 3.5 Exemples d'utilisation du montage d'imagerie spectroscopique différentielle développé par l'ILM pour a) l'imagerie des raies ioniques d'Aluminium et d'Argon et b) des espèces moléculaires dans un polymère. Ces images sont issues respectivement de [205] et [204].



## Evolution du montage expérimental

Nous proposons dans ce rapport une nouvelle version de ce montage d'imagerie spectroscopique différentielle. En effet, l'ancien format ne permet pas l'acquisition de deux images à soustraire en même temps, ce qui en pratique revient à traiter deux images dont le continuum n'est pas rigoureusement identique, car provenant de deux expériences différentes, bien que proches dans le temps. Afin de lisser les éventuelles différences entre les deux images, de nombreuses accumulations étaient alors réalisées. Nous avons donc développé une solution autorisant l'enregistrement des images des deux filtres dédiés à l'étude d'une espèce en même temps sur le capteur de la caméra ICCD. Dans cette configuration, qui est détaillée dans la figure 3.6, la lumière collectée par une lentille  $L_1$  de focale 75mm est ensuite partagée entre deux chemins optiques grâce à une lame séparatrice  $S$ . Le premier de ces chemins contient un support destiné au filtre centré sur l'espèce à observer, appelé filtre « ON » ; le second, celui pour le filtre enregistrant le continuum associé à cette espèce, le filtre « OFF ». Deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$  renvoient alors les deux images vers une seconde lame séparatrice qui dirige les deux images vers une caméra ICCD (Istar Gen2 334T) à travers une lentille  $L_2$  de focale 100mm, aboutissant à un grandissement sur la caméra de 1,33.

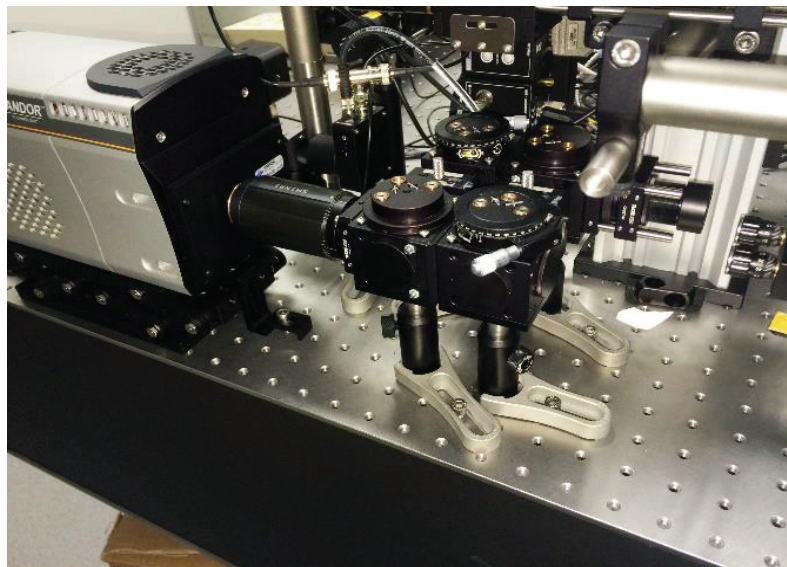
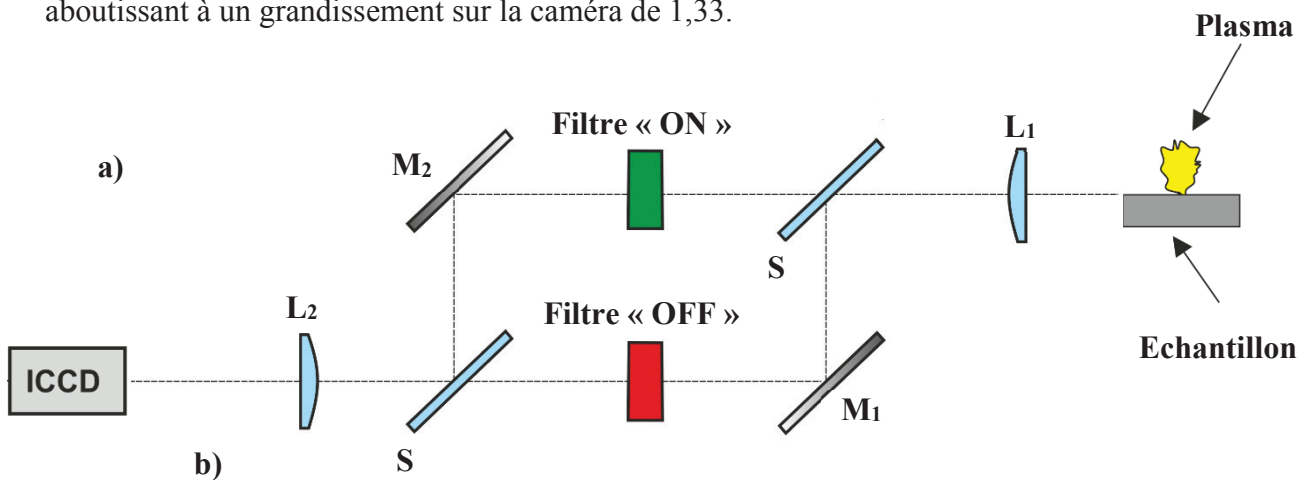




Figure 3.6 a) Schématisation du montage d'imagerie spectroscopique différentiel développé pour les besoins de cette thèse dont b) on peut voir une photographie sur laquelle on peut voir que la lentille  $L_2$  est montée dans un tube permettant de la translater horizontalement pour la mise au point.

Les deux miroirs sont montés sur un support permettant leur rotation et ainsi de décaler une des deux images afin qu'elles ne superposent pas sur le capteur de la caméra. On obtient alors sur ce dernier deux images correspondant respectivement aux émissions de l'espèce étudiée avec son continuum et du continuum seul. La figure 3.7 ci-dessous représente le signal reçu au niveau de la caméra pour un plasma issu de l'accumulation de 10 tirs lasers à 10 mJ à 266 nm sur une cible polymère.

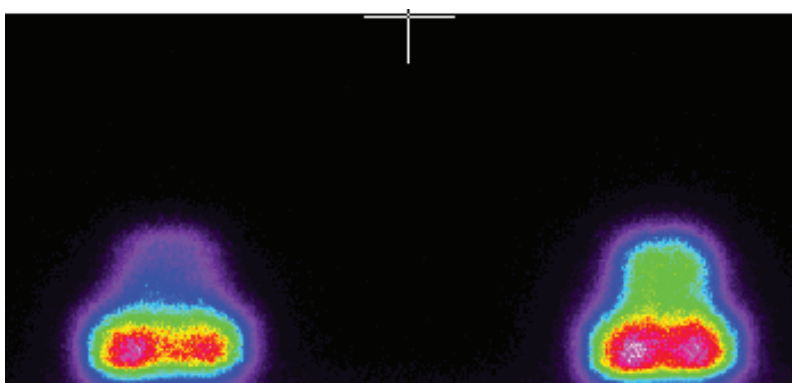


Figure 3.7 Signal reçu au niveau de la caméra ICCD, issu du passage de la lumière du plasma à travers le montage expérimental décrit en figure 2.31. On y trouve sur la partie de droite l'image de l'émission de l'espèce étudiée (ici le C2) avec la contribution du continuum et sur la partie de gauche l'émission du continuum seul.

Ce montage permet donc de travailler avec le même continuum pour les deux images, étant donné que celles-ci proviennent d'un même et unique plasma. En s'affranchissant des éventuelles variations de contribution du continuum, il n'est plus nécessaire de recourir à un grand nombre d'accumulations pour lisser ces différences, ce qui a pour conséquence de réduire considérablement le temps de mesure tout en améliorant la qualité de la soustraction des images. En réduisant le nombre de tirs laser nécessaire pour l'imagerie d'une espèce, nous réduisons également le nombre de cratère sur la surface de l'échantillon (un seul cratère de 10 tirs laser suffit à obtenir les deux images à partir de quelques nanosecondes), ce qui permet d'envisager d'obtenir d'autres informations comme l'hétérogénéité de l'échantillon analysé.

## 3.2 La soustraction des images : point critique de l'imagerie spectroscopique différentielle

Le point clé de la technique d'imagerie spectroscopique différentielle réside dans la soustraction des images provenant des filtres « ON » et « OFF », ce qui en fait en toute logique la partie la plus critique de l'exploitation de cette technique d'imagerie. Le nouveau montage expérimental enlève de par sa conception le problème des fluctuations du continuum incombant au montage initial, qui nécessitait deux acquisitions distinctes pour les deux images. Cependant certains paramètres sont à prendre en compte pour pouvoir réaliser numériquement la soustraction des deux images.

### 3.2.1 Les filtres optiques

Pour les besoins des travaux qui seront présentés en partie III de ce rapport, nous avons eu besoin de plusieurs filtres interférentiels. Ces filtres de type bande passante, fournis par la société Edmund Optics, sont traités par dépôt sur le verre sous vide de fines couches de composants diélectriques réfléchissants. Il en résulte des interférences entre la lumière incidente et celles réfléchies à chaque couche qui, pour les longueurs d'ondes non désirées, seront destructives et aboutiront à leur réflexion, seule une courte gamme spectrale sera alors transmise (figure 3.8). Ces filtres sont également sensibles à l'angle d'incidence de la lumière entrante, tout changement de cet angle provoquera le décalage de la bande passante du filtre.

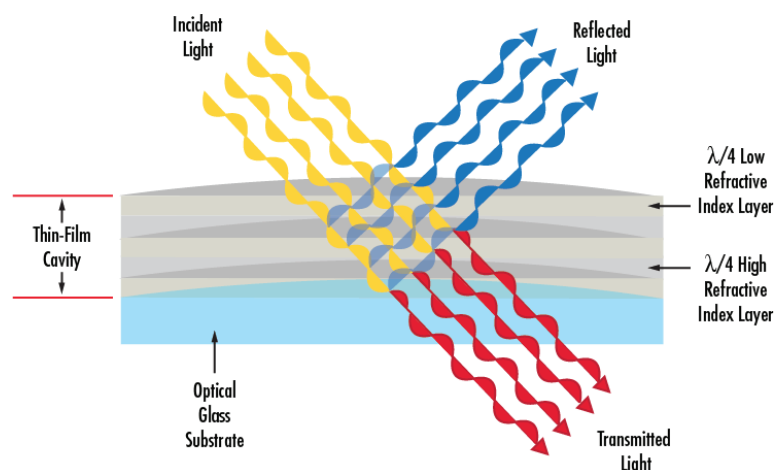


Figure 3.8 Illustration du fonctionnement d'un filtre interférentiel. L'onde incidente polychromatique sera réfléchie successivement par les couches métalliques. Une configuration particulière de ces couches conduira à ne sélectionner qu'une gamme réduite de la lumière incidente.

Les filtres que nous avons choisis devaient répondre à certains critères pour assurer une soustraction des images de bonne qualité :

- Les longueurs d'onde centrales des deux filtres doivent être le plus proche possible pour minimiser les différences de contribution du continuum. Ce point est d'autant plus critique lorsque l'on considère les gammes temporelles qui nous intéressent ( $< 600$  ns), où le continuum est prépondérant. Ce point, tout comme le fait d'utiliser un filtre OFF, est plus discutable si d'aucuns souhaitent utiliser l'imagerie différentielle à plus longs délais, où le continuum est négligeable et donc peu sujet aux fluctuations le long du spectre.
- Il est cependant nécessaire que le filtre OFF n'inclue que très peu, voire pas du tout la raie d'émission visée par le filtre ON. Il pourra de cette façon être évité de soustraire l'intensité de la raie d'intérêt à elle-même.
- Il ne doit pas y avoir de raies parasites incluses dans les filtres choisis, ce qui fausserait la soustraction des deux images. Cependant et de façon plus générale, dans le cas de quantification par imagerie (piste potentielle d'application de cette technique), la présence d'une interférence, pour peu qu'elle provienne d'un élément dont la concentration est identique dans tous les étalons, peut être prise en compte et donc ne pas gêner le déroulé de l'expérience.

La figure 3.9 illustre l'exemple de la paire de filtre choisie pour l'étude de l'espèce moléculaire C2, répondant aux critères évoqués.

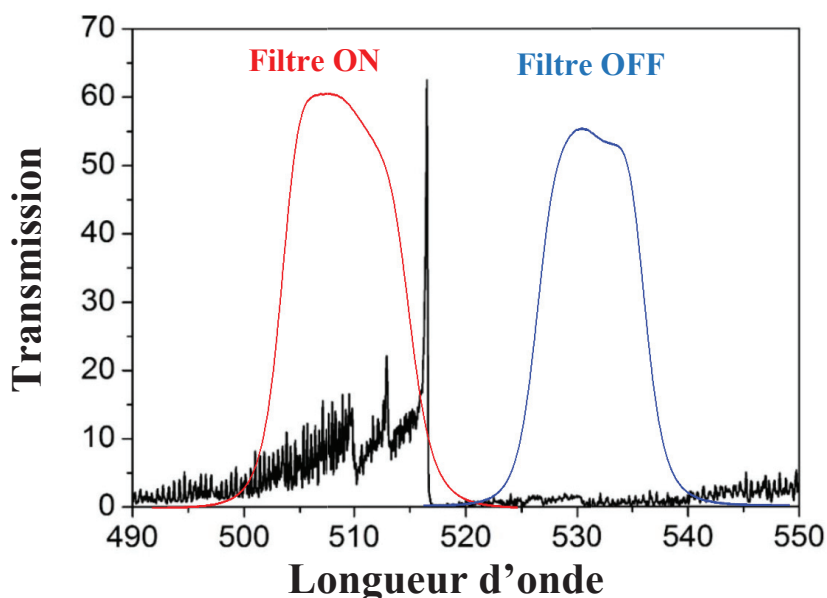


Figure 3.9 Courbes de transmission des filtres utilisés pour imager la molécule de C2 et son continuum associé. Un spectre d'émission de C2 est donné afin de visualiser le positionnement de ces filtres.

Ces critères seront plus faciles à respecter en choisissant des filtres de largeurs à mi-hauteur les plus faibles possibles. Un bon compromis entre efficacité et coût fut pour nous de choisir des filtres de 10nm de largeur à mi-hauteur. Le tableau 3.1 détaille les paires de filtres utilisés pour les espèces moléculaires qui seront étudiées dans la partie III avec leurs longueurs d'onde centrale et leurs largeurs à mi-hauteur. Sont également donnés les coefficients correcteurs pour chaque paire de filtre. En effet, les courbes de transmission des filtres ON et OFF associées à une espèce ne sont pas rigoureusement identiques, il sera donc nécessaire d'inclure dans l'implémentation logicielle un coefficient de correction égal au rapport des transmissions totale des deux filtres, calculé en lumière blanche et appliqué à chaque pixel de l'image OFF.

Espèce	Filtres	Facteur de correction	Largeur à mi-hauteur
C2	$\lambda_{\text{on}}=510 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{off}}=530 \text{ nm}$	1.062	10 nm
CN	$\lambda_{\text{on}}=380 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{off}}=370 \text{ nm}$	3.1	10 nm
N	$\lambda_{\text{on}}=750 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{off}}=760 \text{ nm}$	1.412	10 nm

Tableau 3.1 Liste des filtres utilisées pour les espèces d'intérêts (cf partie III) avec leurs largeurs à mi-hauteur et les facteurs de correction associés à chaque paire de filtre.

### 3.2.2 Réglages optiques du montage expérimental

La réussite de la soustraction des images ON et OFF est directement corrélée à notre capacité à garantir la répétabilité des images. Celle-ci, au niveau instrumental, dépend de deux principaux facteurs : la stabilité du plasma induit par laser et celle de la collection par le nouveau montage d'imagerie différentielle. La question de la stabilité du plasma a été traitée dans le chapitre 2. En particulier, les moyens de contrôle qui y sont détaillés garantissent que les

fluctuations entre deux images successives dues à la génération du plasma (variation de l'énergie laser ou de la position de la surface de l'échantillon) sont, à défaut d'être nulles, minimisées. C'est pourquoi nous nous attarderons ici sur les réglages du montage d'imagerie spectroscopique différentielle.

La principale différence au niveau de la caméra avec le montage initial est qu'il n'y a plus une image sur le détecteur, mais deux. Or le traitement numérique de la soustraction ne peut s'opérer correctement si les deux images ne sont pas convenablement alignées. Nous avons donc dans un premier temps aligné l'axe optique de la lentille de collection  $L_1$  (figure 3.6) avec la surface d'un échantillon référence. L'asservissement de la position en Z du porte échantillon garantit que le plasma sera toujours collecté de la même façon par cette lentille en cas de fluctuation de la position de la surface. La seconde étape consiste à aligner les images provenant des deux chemins optiques l'une par rapport à l'autre, prises sans filtres. Pour cela, nous avons placé dans le plan focal de la lentille  $L_1$ , correspondant au plan du plasma, une mire millimétrée, qui a notamment été utilisée pour déterminer la distance entre deux pixels consécutifs ( $9,8 \mu\text{m}$ ). Le support des miroirs  $M_1$  et  $M_2$  nous permet alors de procéder aux translations nécessaires à l'alignement vertical des deux images (figure 3.10 a). On peut également les traduire horizontalement jusqu'à superposer les deux images au centre de l'image et mettre au point l'image finale (figure 3.10 b) grâce au tube à l'intérieur duquel est montée la lentille  $L_2$ , ce qui constitue une position référence.

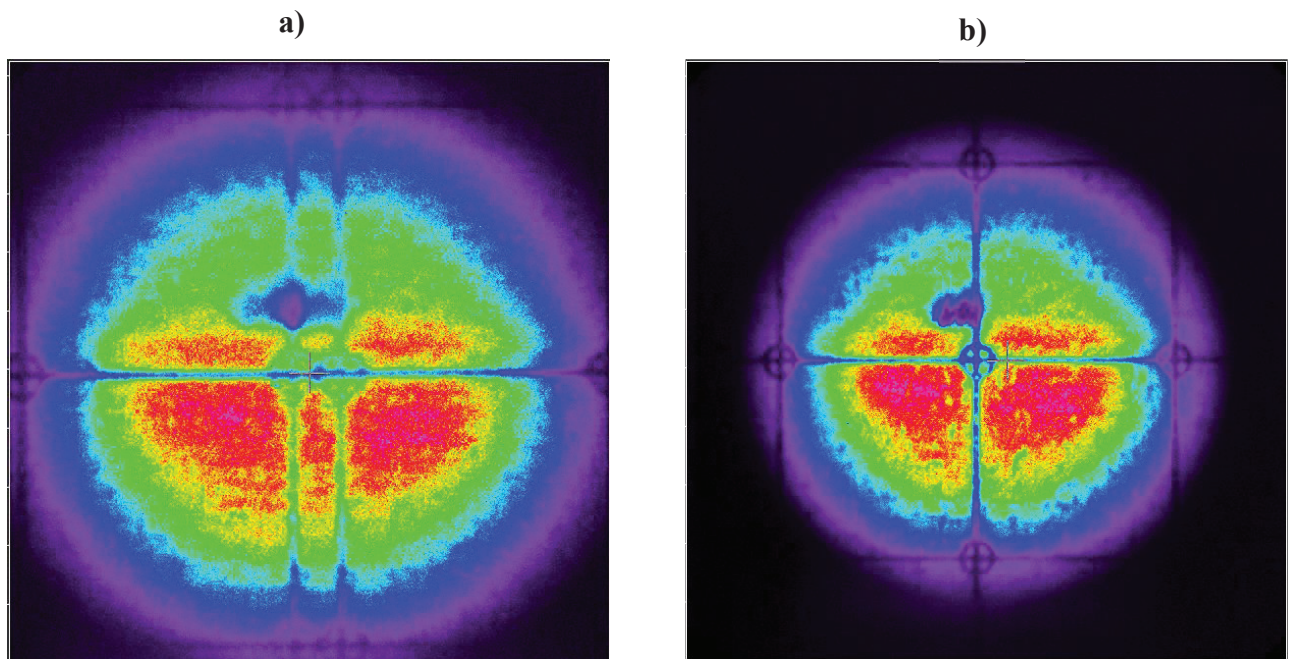


Figure 3.10 a) Alignement vertical des images provenant des deux chemins optiques du montage expérimental et acquises par la caméra ICCD. b) Mise au point et translation des deux images jusqu'à les superposer au centre du capteur, qui sera une position de référence.

A partir de cette position centrale, il sera alors possible de décaler les deux images dans deux directions opposées pour obtenir deux images équivalentes à égale distance du centre du capteur. C'est ce dernier point que nous allons à présent discuter. En effet, le programme LabVIEW destiné à la soustraction des deux images nécessite que celles-ci soient séparées par une distance suffisante pour éviter leur superposition. Cependant, une grande distance au niveau du capteur implique que les images s'éloignent de l'axe optique du système de collection et qu'elles sont par conséquent plus sujettes aux aberrations (chromatiques et sphériques). Afin de déterminer la position idéale des deux images, nous avons imagé sans filtre un plasma induit sur une cible d'Aluminium, en procédant à 10 accumulations à 10 mJ avec un délai de 900 ns, une porte de 2  $\mu$ s et un gain nul. Ce protocole a été réalisé pour plusieurs espacements des deux images à partir de la position centrale défini précédemment, le déplacement étant équivalent dans les deux directions. Un rapide test a permis de constater qu'un écart inférieur à 120 pixels (soit 60 pixels de déplacement pour chaque image à partir de la position initiale) induit un chevauchement des deux images. Il a été notamment évalué la différence moyenne d'intensité entre les deux images du même plasma et l'excentricité moyenne de ce même plasma pour les deux images considérées (figure 3.11). Cette excentricité  $e$ , mesurant l'écart de forme par rapport à un cercle parfait dont l'excentricité est nulle, est définie comme :

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

avec  $a$  et  $b$  respectivement les demi grand et petit axes de la forme du plasma. Pour réaliser ce calcul, un programme Matlab a été développé pour détecter et modéliser les contours du plasma des deux images et calculer par la suite l'excentricité. Ce même programme somme la valeur de chaque pixel de l'image et donne ainsi une évaluation de l'intensité d'émission du plasma, la valeur d'un pixel à l'extérieur du contour étant mis à 0.

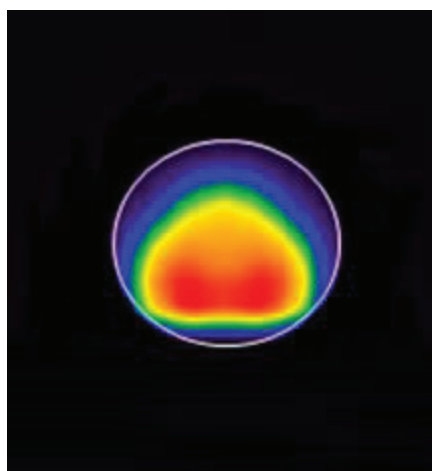


Figure 3.10 Image d'un plasma induit sur une cible d'Aluminium avec la modélisation de la détection du contour (en blanc) réalisé par un programme Matlab. Cette modélisation permettra de calculer l'excentricité  $e$  de l'image du plasma. Ici  $e=0,201$ .

Le tableau 3.2 résume les résultats issus des différentes positions testées lors de cette expérience répétée 10 fois : 150, 200, 300 et 450 pixels, 1 pixel de la caméra mesurant  $13\mu\text{m}$  sur  $13\mu\text{m}$ .

<i>Ecart entre les images (en pixel)</i>	<i>Excentricité moyenne</i>	<i>Ecart moyen d'intensité</i>
150	ON : 0,289 OFF : 0,287	+1.72%
200	ON : 0,289 OFF : 0,288	+2.31%
300	ON : 0,224 OFF : 0,222	+0.08%
450	ON : 0,582 OFF : 0,588	-1.86%
<b>Images centrées</b>	<b>0,201</b>	<b>0</b>

Tableau 3.2 Excentricité des images issues du même plasma initial et variation d'intensité entre ces deux images en fonction de leur espacement sur le capteur de la caméra. Les signes + et – indiquent une différence respectivement en faveur et en défaveur de l'image ON.

Il ressort de cette expérience que l'espacement optimal entre les deux images est de 300 pixels, soit  $3,9\text{mm}$ . A cette position, l'excentricité est minimale, correspondant à une forme du plasma la plus sphérique, mais aussi la plus proche de la forme de l'image initiale centrée sur le capteur. La variation d'intensité entre les deux images y est aussi la plus faible (inférieur à  $0,1\%$ ), cet écart pouvant être compensé en modifiant en conséquence le facteur de correction des filtres. A partir de 400 pixels d'écart, les deux images « s'aplatissent », ce qui se traduit par une



augmentation rapide de l'excentricité, confirmant l'influence des aberrations loin de l'axe optique. Pour conclure, cette étude a également été menée à différentes énergie laser, de 5 à 25 mJ, et l'écart optimal ne varie que très peu, se situant entre 270 et 330 pixels.

Une fois les réglages optiques validés, nous avons voulu constater si l'optimisation de la position de la focalisation laser se vérifie en imagerie. Pour cela, nous avons fait varier la position de la focalisation laser à partir de la surface d'un échantillon d'Aluminium jusqu'à 3mm à l'intérieur de celui-ci, par pas de 0,25 mm. Pour chaque position, le plasma induit par laser a été imagé par notre montage expérimental.

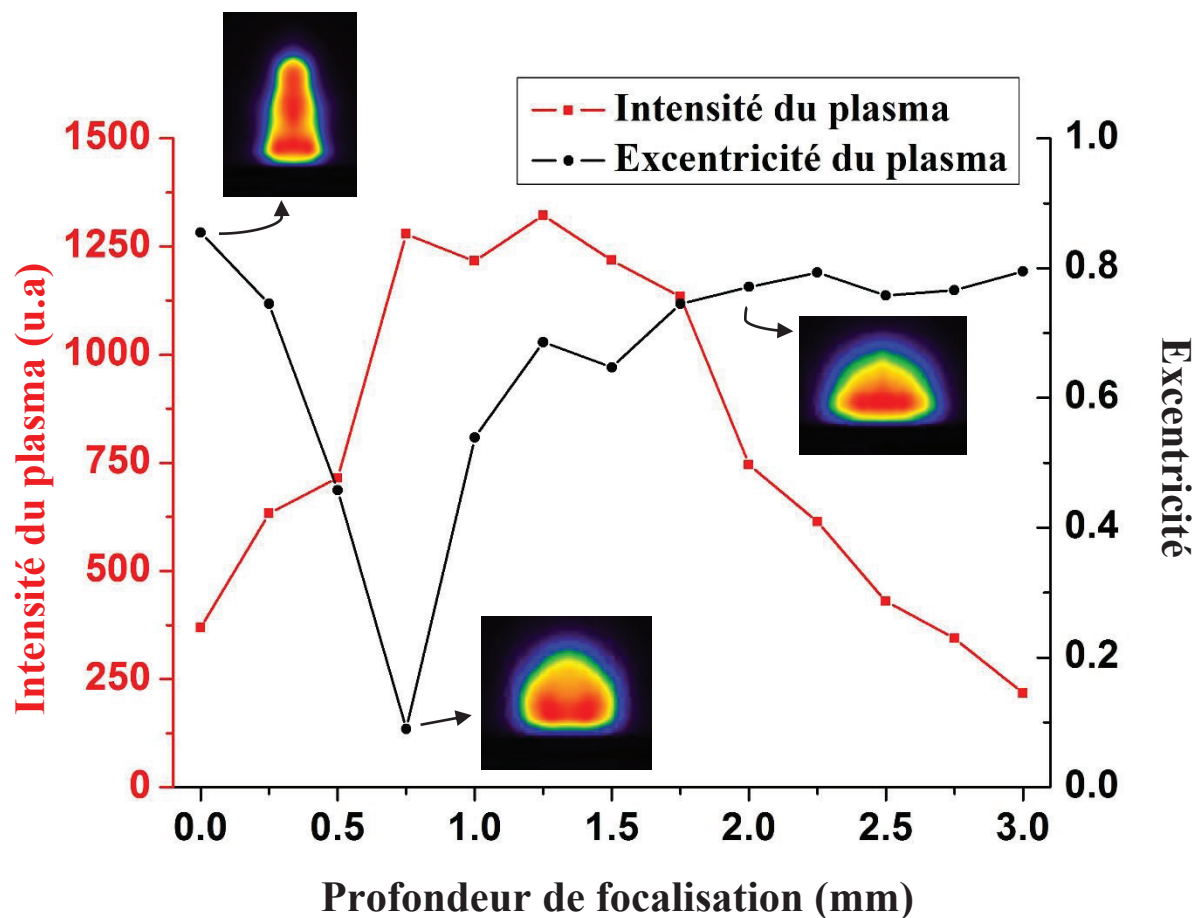


Figure 3.11 Evolution de l'excentricité et de l'intensité du plasma induit sur une cible d'Aluminium en fonction de la position de la focalisation du laser à l'intérieur de l'échantillon. Ces paramètres sont tirés de l'image ON du plasma, collectée par le montage expérimental sans filtre pour une énergie de 12 mJ. Sont également affichées 3 images correspondant à 3 positions de la focalisation laser : 0, 0.75 et 2 mm.

L'intensité et l'excentricité de l'image ON capturée par la caméra ont été calculées (l'image OFF étant considérée comme identique après les réglages effectués précédemment) par le même



programme Matlab. La figure 3.11 illustre la variation de ces paramètres en fonction de la position de la focalisation laser à l'intérieur de l'échantillon.

L'optimisation de la position de la focalisation laser proposée dans le chapitre 2 et réalisée en spectroscopie et confirmée par l'imagerie. Pour l'énergie considérée (12mJ) la position focale où l'excentricité est la plus faible, et donc la plus proche de celle de l'image référence quasi sphérique, correspond également à celle où l'intensité du plasma est maximale, ou tout du moins sur un plateau maximal. Cette position optimale, 0.75mm à l'intérieur de l'échantillon, est équivalente à celle déterminée en spectroscopie (figure 2.12) pour la même énergie, qui se situait autour de 0.7mm. La figure 3.11 illustre enfin les variations de forme que subit le plasma lorsque l'on change la focalisation. Pour une focalisation à la surface (valeur 0), le plasma est très allongé suivant la direction de propagation du faisceau laser, conséquence d'un claquage débutant dans l'atmosphère ambiante. Pour des focalisations supérieures à 2mm, le plasma se tasse petit à petit, indiquant probablement un effet de creusement lié à la position trop enfoncée de la focalisation du faisceau laser. Ce tassement est accompagné d'une diminution de l'intensité d'émission du plasma.

### 3.2.3 Traitement numérique de la soustraction des images ON/OFF

Comme l'a démontré Qianli Ma dans sa thèse « Structure et dynamique du plasma induit par laser en propagation dans un gaz ambiant d'Argon », dont une partie a fait appel au montage initial d'imagerie différentiel proposé par *Motto-Ros et al* [204], les intensités d'émission du plasma mesurées après passage dans les filtres ON et OFF,  $I_{on}$  et  $I_{off}$  peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$I_{on} = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP_{on}}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP_{on}}{2}} [T_{on}(\lambda) \cdot (I_r(\lambda) + I_c^{on}(\lambda))] d\lambda \quad 3.1$$

$$I_{off} = \int_{\lambda_{off} - \frac{BP_{off}}{2}}^{\lambda_{off} + \frac{BP_{off}}{2}} [T_{off}(\lambda) \cdot I_c^{off}(\lambda)] d\lambda \quad 3.2$$

Avec  $\lambda_{on}$ ,  $\lambda_{off}$ ,  $BP_{on}$ ,  $BP_{off}$ ,  $T_{on}$  et  $T_{off}$  respectivement les longueurs d'onde centrales, les bandes passantes et les courbes de transmission des filtres ON et OFF.  $I_r$  et  $I_c^{on}$  représentent le profil d'intensité de la raie d'intérêt et le profil du continuum dans la gamme spectrale du filtre ON et  $I_c^{off}$  celui du profil du continuum dans la gamme spectrale du filtre OFF. Les filtres ont été choisis de façon à ce que les bandes passantes soient égales et que le continuum soit constant et identique dans les deux gammes spectrales, par conséquent  $BP_{on} = BP_{off} = BP$  et  $I_c^{on} \approx I_c^{off} = I_c$ . Ainsi l'intensité de la raie dans le filtre ON (tenant compte du continuum) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$I_r = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} T_{on}(\lambda) \cdot I_{on}(\lambda) d\lambda$$

$$I_r = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} [T_{on}(\lambda) \cdot (I_r(\lambda) + I_c(\lambda))] d\lambda$$

L'intensité de cette raie dans le même filtre ON sans le continuum peut s'écrire ensuite :

$$I_r = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} [T_{on}(\lambda) \cdot (I_r(\lambda) + I_c(\lambda))] d\lambda - \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} \frac{T_{on}(\lambda) \cdot T_{off}(\lambda)}{T_{off}(\lambda)} I_c(\lambda) d\lambda$$

En posant a et b les valeurs des transmissions totales des filtres ON et OFF tels que :

$$a = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} T_{on}(\lambda) d\lambda \quad \text{et} \quad b = \int_{\lambda_{on} - \frac{BP}{2}}^{\lambda_{on} + \frac{BP}{2}} T_{off}(\lambda) d\lambda$$

Il vient alors, en considérant a et b comme des valeurs déterminées et en introduisant  $F_c$  le facteur de correction des filtres ON et OFF défini comme le rapport de a et b :

$$I_r = I_{on} - \frac{a}{b} \cdot I_{off} = I_{on} - F_c \cdot I_{off} \quad 3.3$$

On voit ainsi la base théorique sur laquelle est construit le programme LabVIEW qui va procéder à la soustraction de deux images. Celui-ci va dans un premier temps découper l'image provenant du logiciel d'acquisition de la caméra en deux images comprenant respectivement les contributions des filtres ON et OFF. La soustraction s'opèrera alors pixel par pixel avec une correction par  $F_C$ . Ce programme offre de plus plusieurs options de traitement d'image comme la symétrisation des images. Il est également possible d'appliquer un filtrage 2D de type gaussien de largeur à mi-hauteur  $\sigma$  défini de la façon suivante et appliqué aux pixels de coordonnées  $(x,y)$  :

$$g(x, y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad 3.4$$

La valeur de  $\sigma$  déterminera la puissance de filtrage, plus  $\sigma$  sera grand et plus le bruit sera réduit, mais plus l'image apparaîtra floue et perdra en détail. Il faut donc trouver un compromis entre la réduction du bruit et la qualité du rendu final. Pour cela le programme d'imagerie permet de faire varier cette valeur, mais également de ne pas appliquer de filtrage. La symétrisation des images est particulièrement pertinente si l'on veut appliquer l'inversion d'Abel à l'image finale (fruit de la soustraction des images ON et OFF), qui est une autre possibilité du programme. L'inversion d'Abel permet, en acceptant les hypothèses d'un plasma optiquement mince et possédant une symétrie cylindrique, de projeter l'émission de ce plasma sur un plan et de remonter à l'émission locale. Bien que largement utilisée pour le diagnostic de plasma, sa validité est encore discutée. En effet, l'inversion d'Abel est efficace dans le cas d'un plasma stationnaire, ce qui est le cas pour un plasma à torche, mais pas toujours pour un plasma LIBS et encore moins dans notre cas qui consiste à étudier les plasmas induits par laser aux très courts délais. C'est pourquoi l'inversion d'Abel n'a pas été appliquée aux images issues des expériences de cette thèse et ne sera donc pas détaillée plus précisément dans ce rapport. Le programme permet enfin de visualiser en même temps que les deux images ON et OFF les profils d'intensité en  $x$  et  $y$  de ces mêmes images. Cela donne la possibilité d'ajuster précisément la position verticale des images avant de réaliser la soustraction. En effet, les moyens de contrôle mis en place pour assurer la stabilité du plasma et l'alignement des deux images ON et OFF donnent une précision d'environ  $25\mu\text{m}$ , soit 2 à 3 pixels. Il est alors parfois nécessaire de décaler verticalement l'une des deux images de quelques pixels pour qu'elles soient parfaitement alignées. La figure 3.12 donne un aperçu des différents traitements numériques offerts par le programme LabVIEW. Cette figure inclue également deux images

provenant des chemins ON et OFF prises sans filtre sur une cible d'aluminium, afin de vérifier que la soustraction est bien nulle en l'absence de filtres.

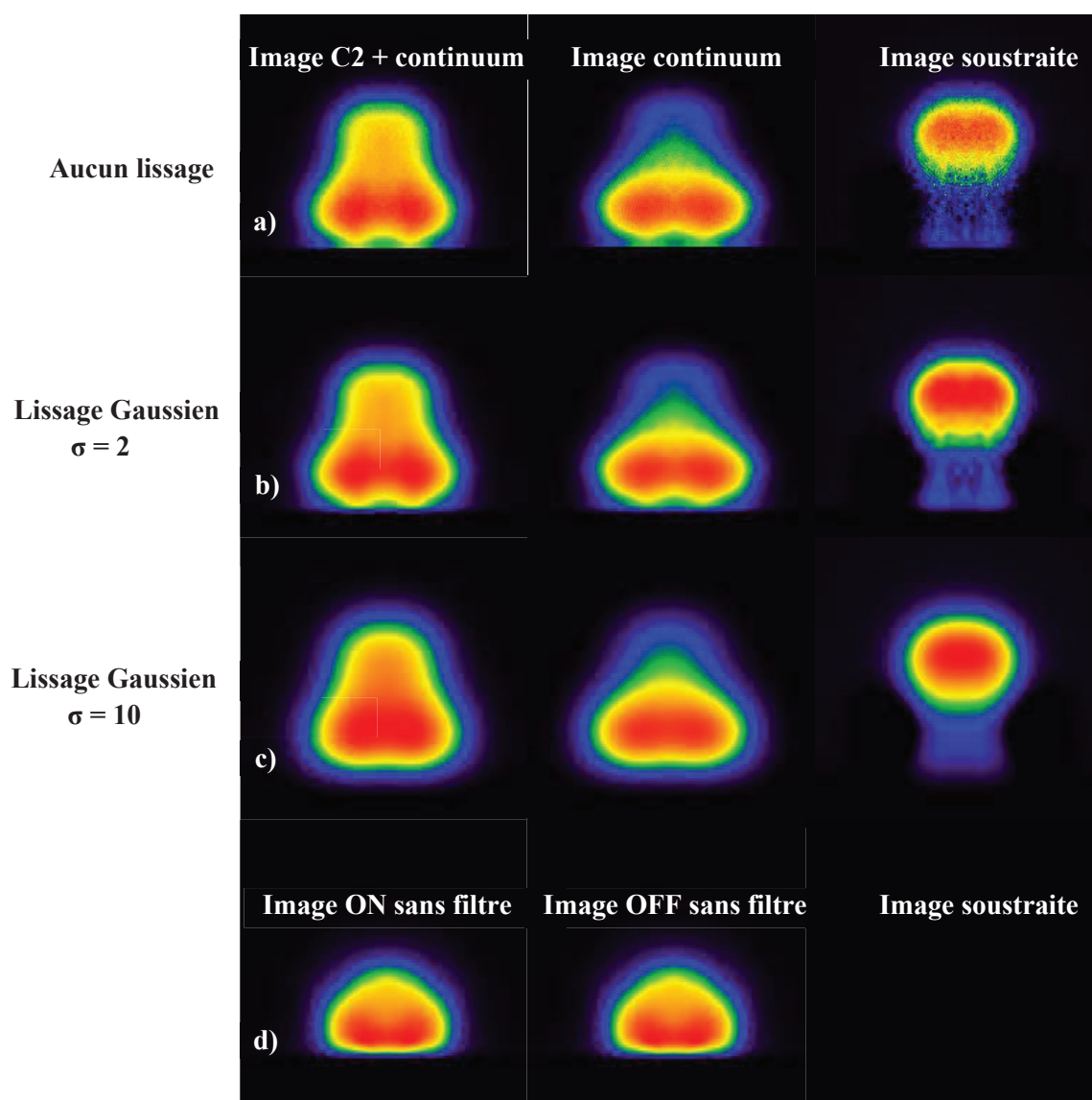


Figure 3.12 Exemples de soustractions effectuées par le programme LabVIEW pour la molécule de C2 à 512nm sur un polymère avec a) aucun lissage puis deux lissages de type Gaussien avec des valeurs de  $\sigma$  de b) 2 et c) 10. d) Vérification que la soustraction de deux images prises sur une cible d'Aluminium sans filtre est bien nulle.

### **3.3 Validation du montage d'imagerie spectroscopique différentielle avec la spectroscopie d'émission**

Le principe et la réalisation de la soustraction des images ON et OFF d'un plasma unique ont été exposés. Cela permet d'imager l'émission d'une espèce donnée sans la contribution du continuum qui lui est associé, ce qui en particulier autorise la détection de cette même espèce à de très courts délais après l'impulsion laser, là où justement le continuum est ordinairement prépondérant et noie le signal. Il peut être lu à partir de l'image soustraite un profil d'intensité 2D de l'espèce considéré et nous allons voir à présent si ce profil est cohérent avec celui fournit par spectroscopie d'émission, ce dans le but de valider le nouveau montage expérimental.

#### **3.3.1 Comparaison des profils d'intensité issus de l'imagerie différentielle et de la spectroscopie d'émission**

Pour cette validation, nous avons mené en parallèle deux expériences sur un échantillon polymère de polyéthylène, l'une en imagerie, l'autre avec un spectromètre échelle. La fibre de détection du spectromètre a été déplacée de façon à balayer verticalement et horizontalement le plasma pour établir deux profils d'intensité qui seront comparés aux mêmes profils issus cette fois des images soustraites. Nous étudierons dans cet exemple les espèces C2 et N dont les filtres associés sont détaillées dans le tableau 3.1 à un délai de 200 ns, une porte de 20 ns et une énergie laser de 5 mJ à 266 nm. 20 tirs lasers répartis sur deux sites de 10 tirs seront accumulés pour l'imagerie et en raison de la faible sensibilité du spectromètre échelle, en particulier aux courts délais, 200 tirs laser répartis sur 20 sites de 10 tirs ont été accumulés pour l'expérience de spectroscopie. La fibre de détection, de diamètre de cœur 50  $\mu\text{m}$ , a été quant à elle déplacée verticalement tous les 50  $\mu\text{m}$  entre 0 et 1,5 mm, et tous les 200  $\mu\text{m}$  entre -1 et +1 mm horizontalement, la position 0 étant l'axe de symétrie vertical du plasma. La figure 3.13 montre les profils en intensité selon deux axes X et Z pris arbitrairement pour comparer les profils issus des deux types de collections. Pour chacun de ces profils, les intensités ont été normalisées par leur maximum afin de faciliter la lecture de la figure. On peut constater sur cette figure que les profils spatiaux des intensités d'émission des deux espèces sont identiques pour les deux méthodes de collection, démontrant que le montage expérimental d'imagerie différentielle et la méthode de soustraction permettent de fournir des profils bien représentatifs du comportement spatial des espèces étudiées. Il est important de noter ici les avantages

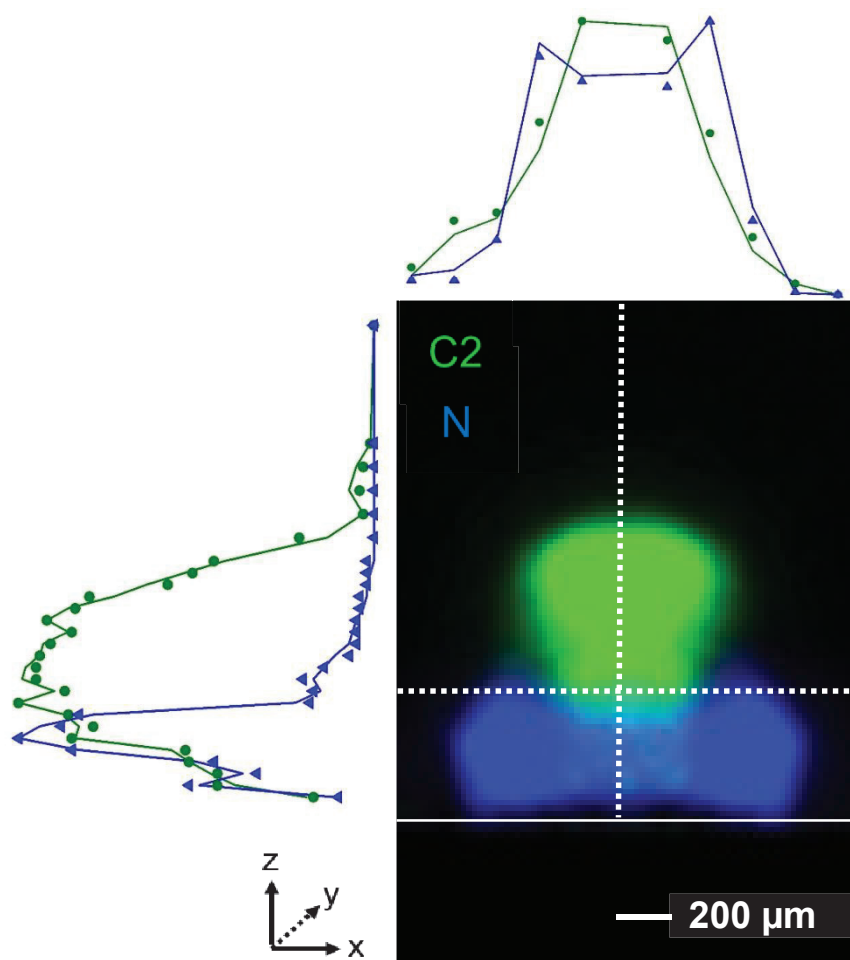


Figure 3.13 Validation de l'imagerie différentielle par la superposition des profils d'intensités de C2 et N selon deux axes X et Z issus de l'imagerie (lignes, verte pour C2 et bleue pour N) avec ceux provenant de la spectroscopie résolue spatialement réalisés en modifiant la position de la fibre de détection (points verts pour C2 et triangles bleus pour N).

de la technique d'imagerie différentielle. En effet, du fait de l'absence de réseaux dispersifs, l'imagerie offre une sensibilité accrue, ne nécessitant par conséquent que peu d'accumulation pour atteindre un niveau de signal satisfaisant. Elle fournit de plus le profil spatial d'une espèce en une seule et même mesure alors qu'un déplacement de la fibre est nécessaire en spectroscopie pour n'obtenir au final que deux axes et non une image entière. A titre d'exemple, l'expérience illustrée par la figure 3.13 a nécessité deux mesures pour l'imagerie (une par espèce) qui, pour une fréquence laser de 5 Hz, a pris au total moins de 5 minutes, y compris le temps de changement des filtres. Il aura fallu en revanche pour la spectroscopie plus d'une heure pour obtenir les spectres de toutes les positions de la fibre. Plus important, cette sensibilité

supérieure, couplée à la capacité à retirer la contribution du continuum, permet de détecter les molécules que nous allons étudier dans la partie III dès les premières nanosecondes après l'impulsion laser, ce qui est très difficile en spectroscopie. Ceci est encore plus vrai pour les portes temporelles qui nous intéressent, entre 20 et 50 ns, nécessaires à l'obtention de photographies du plasma les plus ponctuelles possibles temporellement ; photographies qui éclaireront la dynamique spatio-temporelle des espèces étudiées.

### 3.3.2 Exemple d'application de l'imagerie différentielle : étude spatio-temporelle d'espèces moléculaires dans les polymères

Pour conclure ce chapitre, nous allons donner un exemple d'application de la méthode d'imagerie spectroscopique différentielle, celui de l'observation de l'évolution spatio-temporelle de certaines espèces moléculaires dans un échantillon polymère. La pertinence de l'étude des molécules, en particulier C2 et CN, pour l'analyse et l'identification de polymère a déjà largement été démontrée en spectroscopie, à travers notamment les rapports des émissions des bandes moléculaires. Plus récemment, *Grégoire et al* ont mis en évidence la capacité de l'imagerie différentielle sous sa première forme (un seul chemin optique pour les images ON et OFF) à établir une corrélation entre la distribution spatio-temporelle des espèces moléculaires et la structure interne des polymères étudiés[134].

Nous utiliserons dans la partie III à venir le montage expérimental d'imagerie différentielle présenté dans ce chapitre pour approfondir cette question de l'identification de polymère, mais également de plastiques, par l'imagerie de molécules. Dans le but de faire le lien avec la partie III, la figure 3.14 ci-dessous présente l'évolution spatio-temporelle de trois espèces (CN, C2 et N) dans un polymère de Polyéthylène entre 0 et 500ns après l'impulsion laser (5mJ à 266nm) avec une porte et un pas de 50ns et un gain nul. Y sont montrées les images ON, OFF et la soustraction pour chacune des 3 espèces avec une échelle de couleur de type RBG. On peut en particulier noter que, dans les conditions expérimentales évoquées plus haut, la molécule de C2 est présente au sein du plasma dès les premières nanosecondes, sa détection étant beaucoup plus nette à partir de 50ns. Il en va de même pour l'Azote, qui vient à disparaître par la suite très rapidement pour les portes temporelles considérées, les images ON et OFF n'enregistrant alors quasiment plus que du bruit après 400ns. La molécule de CN semble n'être détectée qu'à partir de 50ns et arborer un comportement spatial différent de la molécule de C2, cependant tout cela sera discuté plus en détail dans la partie III. Il est important de préciser que dans cette

étude dont le but n'est que de donner un exemple d'application de l'imagerie différentielle, le gain de la caméra était nul et seules 20 images furent accumulées pour chaque délai, ce qui ne constitue donc pas la sensibilité maximum du système d'imagerie.



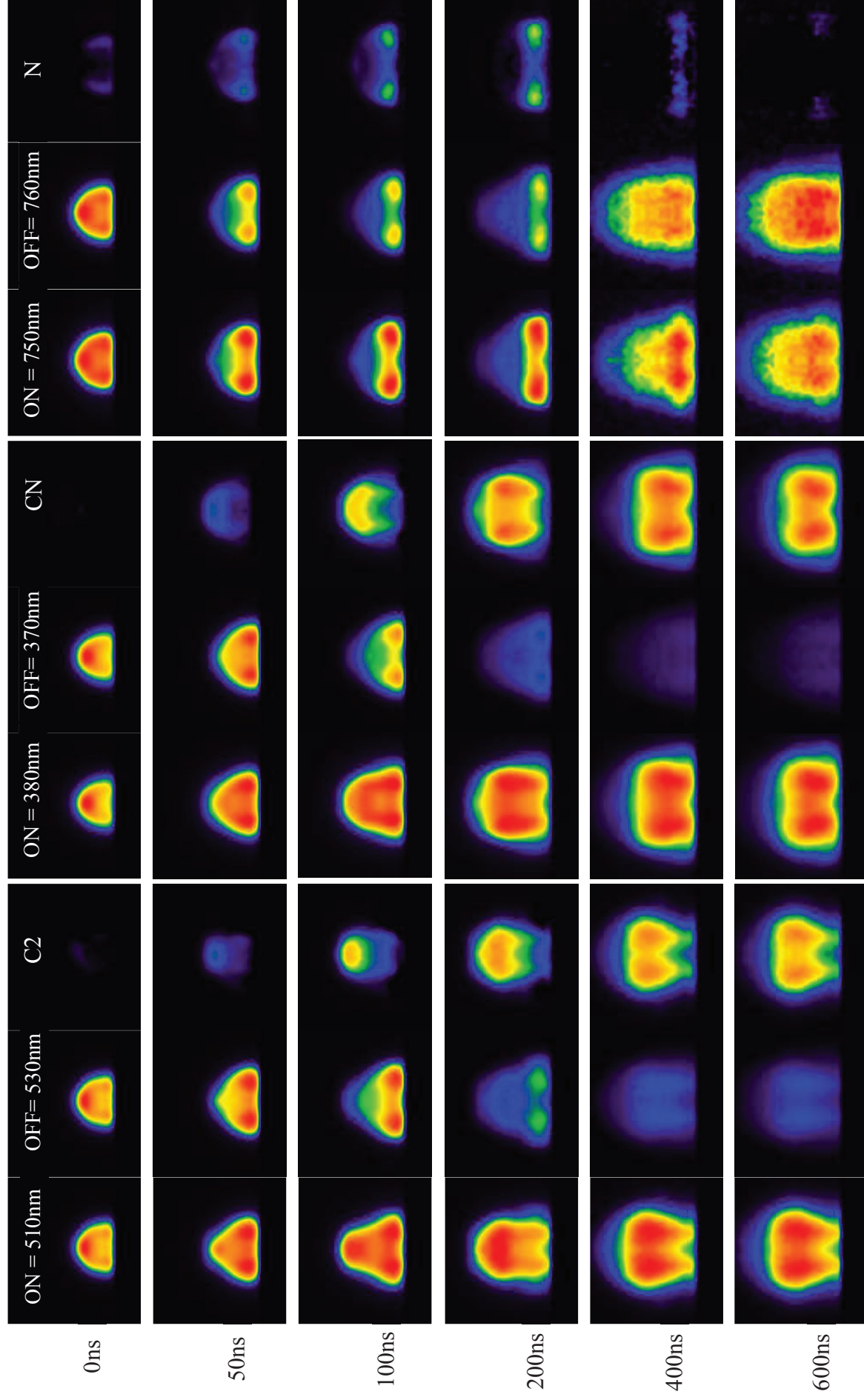


Figure 3.14 Exemple d'évolution spatio-temporelle de C2, CN et N sur un échantillon polymère. Les images ON, OFF et la soustraction des deux sont données pour plusieurs délais entre 0 et 600ns et un porte de 20ns.

Cette seconde partie du rapport fut consacrée à la description des caractéristiques du système LIBS développé au CRITT Matériaux Alsace, qui s'articule autour d'une Unité LIBS comprenant un montage d'ablation laser pourvu de moyens de contrôle permettant de stabiliser la génération et l'évolution du plasma induit par laser et ainsi d'optimiser la mesure LIBS. Autour de cette Unité LIBS viennent se greffer des éléments tels que le(s) laser(s) et un ou des spectromètres, grâce à la présence de plusieurs voies de collection. Les performances de cette nouvelle génération d'instrument LIBS ont été mises en évidence à travers l'exemple de la quantification d'éléments mineurs et de traces dans des matrices de verres (perles fondues et éclats de verres de l'industrie). Il a été montré que l'Unité LIBS offre des mesures d'une grande répétabilité, reproductibilité et précision, non seulement sur les échantillons préparés en laboratoire, mais également sur les morceaux de verres « réels » dont les irrégularités de surface et effets de matrices sont limités par les différents asservissements proposés par l'Unité LIBS. Ceci nous permet donc de disposer d'un instrument LIBS fiable et polyvalent pouvant être utilisé pour des analyses élémentaires ou pour des investigations plus fondamentales. En effet, une des voies de collection permet d'imager des espèces ioniques, atomiques ou moléculaires, directement sur le capteur d'une caméra ICCD sans passer à travers une fibre et/ou un réseau dispersif. Basée sur un concept développé en 2012 par l'ILM et dont le montage optique a été amélioré pour les besoins de cette thèse, cette voie de collection offre la possibilité d'observer le comportement spatio-temporel d'espèces diverses par l'utilisation d'une paire de filtres interférentiels adaptée. La spécificité principale de ce concept appelé l'imagerie spectroscopique différentielle est de pouvoir ôter la contribution du continuum à l'émission de l'espèce d'intérêt, ce qui nous permet de suivre son émission depuis les premières nanosecondes après l'impulsion laser et ainsi de mieux saisir les processus se déroulant à ces délais particuliers. La prochaine partie va justement traiter de l'application de cette imagerie différentielle à l'évolution spatio-temporelle d'espèces moléculaires sur des échantillons polymères et plastiques afin d'établir un lien entre les processus de formation moléculaires dans le plasma induit par laser et la nature de la structure du polymère considéré.

# ***PARTIE III***

## **Identification et classification de plastiques par imagerie spectroscopique différentielle**

# ***CHAPITRE 4.***

## ***Vers une nouvelle méthodologie d'identification des polymères et plastiques***

Avant d'évaluer la capacité de la technique d'imagerie spectroscopique différentielle à identifier et analyser les matériaux plastiques, il convient d'introduire les notions de base permettant de comprendre ce que ce sont ces matériaux, aujourd'hui utilisées dans une grande variété de secteurs industriels (emballage, automobile, construction, équipements électroniques, etc...). Nous présenterons dans ce chapitre les propriétés des polymères, en particulier ceux qui seront étudiés dans la suite de ce rapport, puis le moyen d'obtenir un plastique. Nous donnerons le contexte général autour de la thématique du recyclage des déchets plastiques avant d'introduire les techniques d'analyses aujourd'hui utilisées pour répondre aux problématiques du tri et du recyclage ainsi que les difficultés auxquelles elles sont confrontées. Enfin, un aperçu de l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires au sein du plasma induit sur cible polymère sera donné dans le but de mieux saisir les possibilités qu'offre la technique d'imagerie différentielle.

### **4.1 Du polymère au plastique**

#### **4.1.1 Une matrice organique ...**

##### **Architecture moléculaire**

Un polymère est une macromolécule constituée de l'enchaînement d'un même motif, monomère, reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces motifs ont dans la majorité des cas le carbone comme élément de base, comme illustré dans la figure 4.1, bien que celui-ci puisse cependant être remplacé par d'autres éléments comme le Silicium. Un polymère peut être

naturel (caoutchouc, fibre animale ou végétale, ADN, protéines...) ou artificiel, résultant alors d'une réaction de polymérisation. Dans ce cas, le polymère peut être assemblé selon différentes architectures : linéaire, ramifiée ou réticulée (figure 4.2). La structure, la masse molaire et la température d'élaboration du polymère ont des effets majeurs sur les propriétés physico-chimiques de ce dernier[206][207].

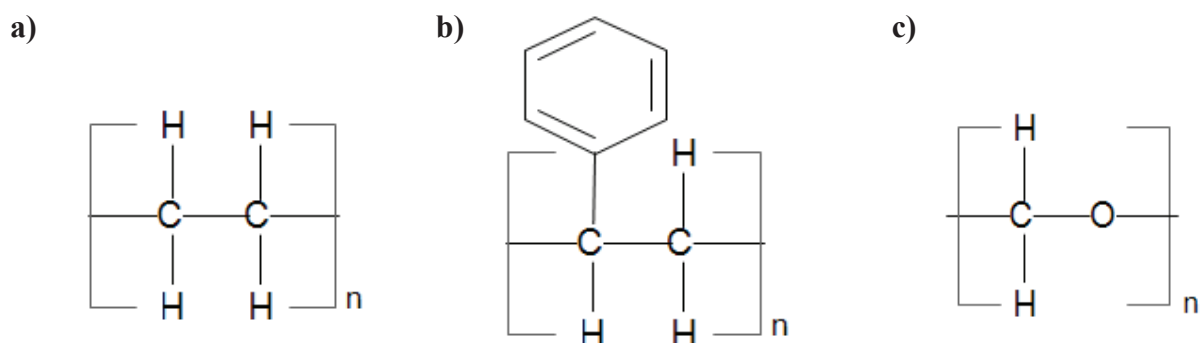


Figure 4.1 Structure interne des polymères de a) Polyéthylène, b) Polystyrène et c) Polyoxyléthylène

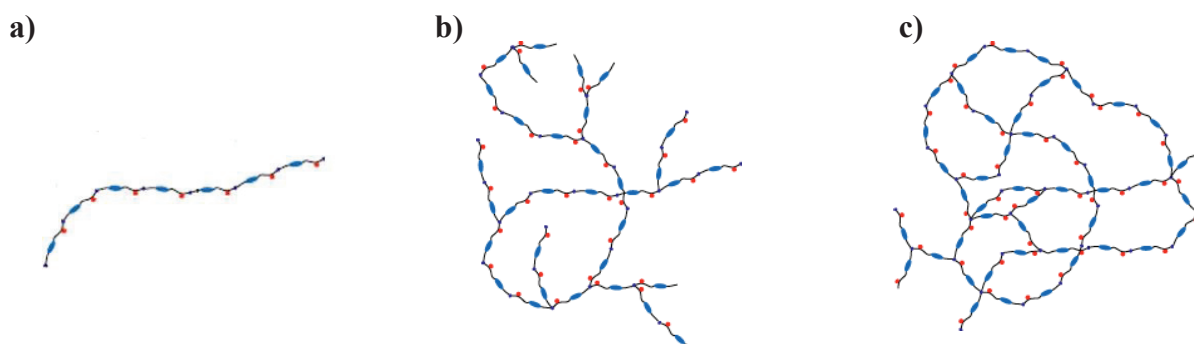


Figure 4.2 Les différents types de polymérisation : a) linéaire, b) ramifiée et c) réticulée

### Propriétés et utilisation des polymères

De manière générale, les polymères possédant des chaînes linéaires et ramifiées sont souples, formant la famille des *thermoplastiques*. Les chaînes étant liées par des liaisons faibles de type Van de Waals, les thermoplastiques se ramollissent sous l'effet de la chaleur, présentant ainsi une malléabilité facilitant leur mise en forme. Ils retrouvent leur rigidité initiale après refroidissement sans que cela n'affecte leur structure moléculaire, une qualité notamment utilisée dans l'industrie du recyclage. Les *thermodurcissables*, quant à eux composés de chaînes

réticulées liées par des liaisons fortes de type covalentes, se ramollissent également sous l'effet de la chaleur, mais se durcissent progressivement, atteignant ainsi de façon irréversible un nouvel état solide. Ils ne peuvent donc pas être transformés sans dégrader leur architecture moléculaire. Enfin les *élastomères* sont des polymères hautement déformables, capables d'atteindre près de 10 fois leur taille initiale sans approcher de leur point de rupture. Ils doivent cette extraordinaire capacité au pontage entre chaînes macromoléculaires, appelé la vulcanisation[208].

Parmi la grande diversité de polymères existants, nous pouvons citer :

- Les Polyoléfines, comprenant le Polyéthylène (emballages, jouets, films plastiques) ou le Polypropylène (carrosserie automobile, emballages)
- Les Polyvinyles, avec notamment le Polychlorure de vinyle (fenêtre, revêtements d'isolation) et le Polyacétate de vinyle (colles, chimie des peintures)
- Les résines Polystyrènes, comme le Polystyrène (emballages industriels ou équipements ménagers) et l'Acrylonitrile Butadiène Styrène (jouets, équipements ménagers)
- Mais également le Polyamide (fibre textile), le Polycarbonate (pour les CD), le Polyoxyméthylène (outillage), le Polytéraphthalate d'éthylène (bouteilles et équipements électroniques)

#### 4.1.2 ...Et des additifs pour former un plastique

Afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques et de répondre aux contraintes industrielles auxquelles ils seront soumis, la plupart des polymères nécessitent l'ajout d'additifs[209]. Ils pourront de cette façon acquérir une meilleure résistance mécanique, une coloration appropriée, une capacité adhésive accrue ou plus grande durée de vie. Cet ajout d'additifs au sein de la matrice organique du polymère le transforme en produit fini, le plastique, et est réalisé durant la phase de polymérisation grâce à différentes techniques [152] comme

l'extrusion, le moulage par injection ou le calandrage pour les thermoplastiques et le moulage par coulée ou par compression pour les thermodurcissables. Le tableau 4.1 liste de façon non exhaustive des additifs couramment employés dans l'industrie des plastiques et leurs fonctions.

Additif	Fonction dans le polymère
Charge minérale, métallique ou organique Ex : Ca, Ti, Al, SiO <sub>2</sub>	Améliore la résistance chimique, mécanique et/ou thermique
Lubrifiants Ex: Paraffine	Meilleure résistance aux frottements
Plastifiants Ex: Phthalate, Adipate	Diminue la rigidité
Colorants Ex: Rhodamine, Pérylène	Principalement utilisés pour l'esthétique (camouflage ou au contraire meilleure visibilité)
Retardateurs de flamme Ex: Brome	Accentue la résistance au feu

Tableau 4.1 Exemples d'additifs couramment employés dans l'industrie plastique et leurs fonctions dans la matrice polymère

## 4.2 Contexte général autour du recyclage des plastiques

Il va sans dire que les considérations environnementales ont pris une place prépondérante dans nos sociétés. Les inquiétudes autour du réchauffement climatique ont placé les questions de l'économie et de la réutilisation des énergies au centre des débats, aussi bien pour des raisons idéologiques qu'économiques. Ainsi, l'explosion démographique qu'a connue le monde au cours du dernier siècle s'est accompagnée d'une non moins spectaculaire augmentation de la consommation dans tous les secteurs industriels (produits électroménagers, emballages de produits transformés, automobiles...). Or, comme nous l'avons mentionné plus tôt, les plastiques interviennent aujourd'hui dans la plupart des secteurs évoqués, faisant par conséquent de la problématique du recyclage des déchets plastiques un enjeu majeur.

### 4.2.1 La production de plastique

La production mondiale de plastique a progressé de manière régulière depuis plus de 50 ans pour atteindre 299 millions de tonnes (Mtonnes) en 2013, elle était de 204 Mtonnes en 2002. Concernant l'Union Européenne, cette production s'est stabilisée depuis près de 10 ans autour de 57 Mtonnes avec une demande intérieure de 46,3 Mtonnes en 2013[162][161]. Comme le schéma 4.3 a) le montre, le conditionnement représente au sein de l'U.E 39,6% de la demande totale de plastique, suivi ensuite par les secteurs de la construction (20,3%), de l'automobile (8%), des équipements électriques et électroniques (5,6%) et de l'agriculture (4%). Les autres domaines d'applications tels que la santé ou les loisirs représentent 21,7% de la demande totale.

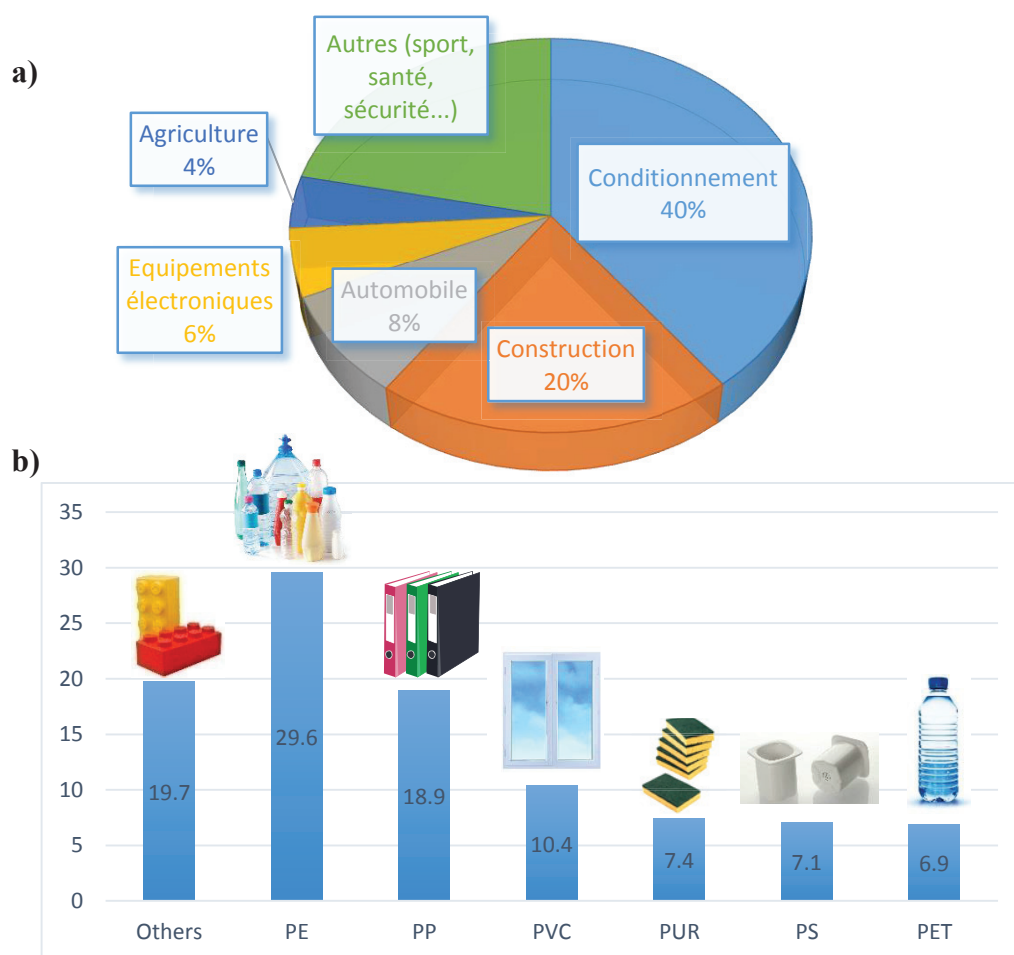
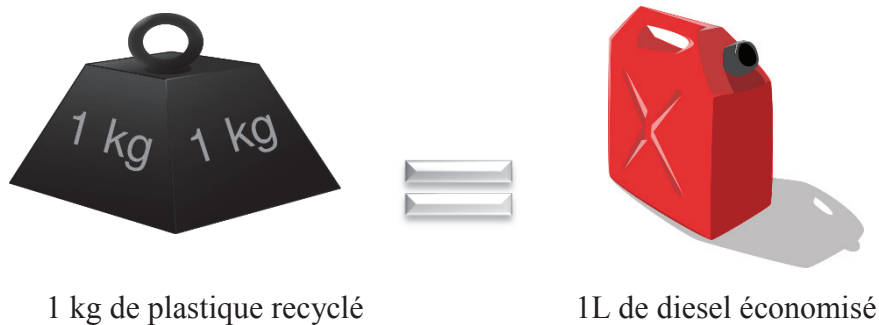


Figure 4.3 La demande intérieure européenne de plastiques par a) secteur d'activité et b) type de plastique



### 4.2.2 Le devenir des déchets plastiques

La question de la réutilisation des déchets plastiques est primordiale. En effet l'impact environnemental de ces déchets est important (pollution des océans, pollution visuelle dans les villes et campagnes, mise en danger de la faune terrestre et maritime...). Etant élaborés à partir de pétrole, leur recyclage est également un enjeu économique dans un contexte d'économie d'énergie.



Les plastiques ont principalement trois manières de terminer leurs vies : ils sont réintroduits à travers **le recyclage**, à savoir réutilisés de façon directe ou indirecte après transformation en tant que matière première, **ou la valorisation**, soit dégradés de façon à récupérer la valeur calorifique du matériau ; ils peuvent enfin être **entrepasés en décharge**. La figure 4.4 résume le taux de recyclage, de valorisation et de mise en décharge pour les pays de l'Union Européenne (plus Suisse et Norvège) en 2012. En moyenne, l'U.E recycle 26% de ses déchets plastiques, en valorise 36% et en stocke 38%, mais on constate cependant une forte disparité entre les pays membres de l'U.E. Si les pays nordiques (mis à part le Royaume-Uni) montrent l'exemple en réutilisant plus de 90% de leurs déchets plastiques, la plupart des pays de l'est et du sud ont des taux globaux de réutilisation inférieurs voire très inférieurs à 50%. La France se situe dans la moyenne européenne avec 20% de déchets plastiques recyclés, 42% valorisés (soit un taux de réutilisation des plastiques de 62%, comme la moyenne de l'U.E) et 38% mis en décharge.

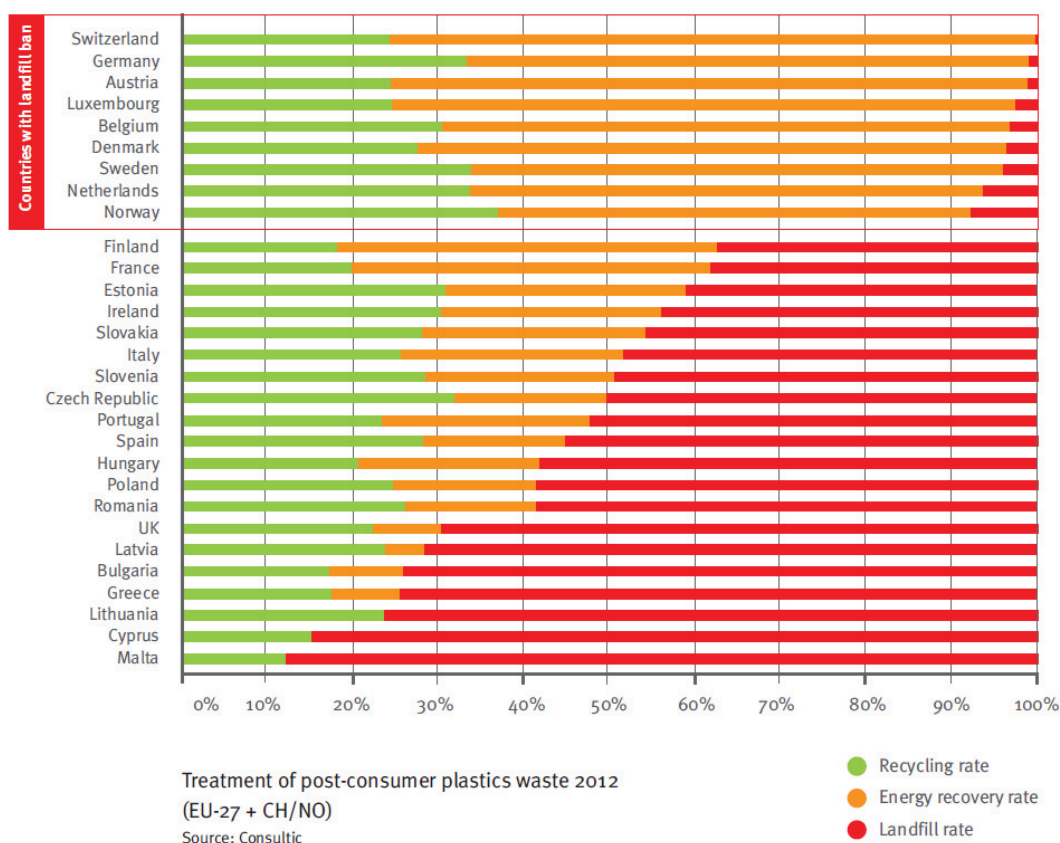


Figure 4.4 Taux de recyclage, valorisation et stockage des plastiques dans l’U.E (plus suisse et Norvège) en 2012. Figure tirée de [7].

La principale technique de recyclage des plastiques est la régénération, c’est-à-dire la transformation des déchets plastiques en poudre, granulat ou broyat dans le but de les réintroduire sur le marché des matières premières. La valorisation se fait quant à elle prioritairement par des procédés d’incinération ou de dégradation chimique (notamment pour être réutilisé dans l’industrie pétrochimique). Cependant le recyclage ou la valorisation d’un déchet plastique dépend fortement de sa nature et de sa composition, en particulier la présence ou non de produits polluants comme les retardateurs de flammes. C’est ici qu’entre en jeu la problématique du tri des déchets, car on comprend alors aisément la nécessité d’un tri rigoureux et efficace en amont pour identifier et analyser les plastiques.

### 4.2.3 Quelques techniques existantes pour le tri des plastiques

Le recyclage des déchets plastiques est aujourd'hui un secteur d'activités en plein essor. Cependant, les considérations environnementales ont poussé l'Union Européenne à adopter des réglementations drastiques concernant ce marché[210]. En effet la présence d'additifs potentiellement polluants tels que le Brome constitue un risque majeur de contamination de l'environnement, mais également un problème sanitaire. C'est pour cela que des techniques d'analyses sur site ont été développées afin de pouvoir réaliser un tri rigoureux et efficace en amont de la phase de recyclage. Nous allons donner ici un aperçu de ces techniques.

#### **La spectroscopie Infrarouge**

La spectroscopie Infrarouge est certainement la technique d'analyse sur site la plus utilisée[211]–[213], elle est également communément employée pour étudier les matériaux organiques [214]–[216], faisant d'elle un candidat idéal. Son principe, schématisé par la figure 4.5, est d'analyser les radiations IR absorbées par le matériau pour identifier les transitions entre niveaux d'énergies. Si dans le visible et l'UV les radiations absorbées correspondent à des transitions électroniques, en IR les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibrations et de rotations des molécules. Les liaisons moléculaires absorbant ce rayonnement vont, à l'instar d'un oscillateur harmonique, se mettre à vibrer, mais également tourner. Ces différents modes de vibrations sont quantifiés et se situent sur une courbe appelée courbe de Morse, décrivant les niveaux d'énergies vibrationnels et rotationnels en fonction de la distance interatomique de la molécule étudiée.

La spectroscopie Infrarouge présente cependant un inconvénient majeur, elle ne permet pas d'analyser correctement les matériaux sombres, plus spécifiquement en proche Infrarouge. En particulier, les polymères chargés en noir de carbone ou graphite (qui seront étudiés dans le chapitre 3) sont peu ou pas réceptifs à cette technique[217].

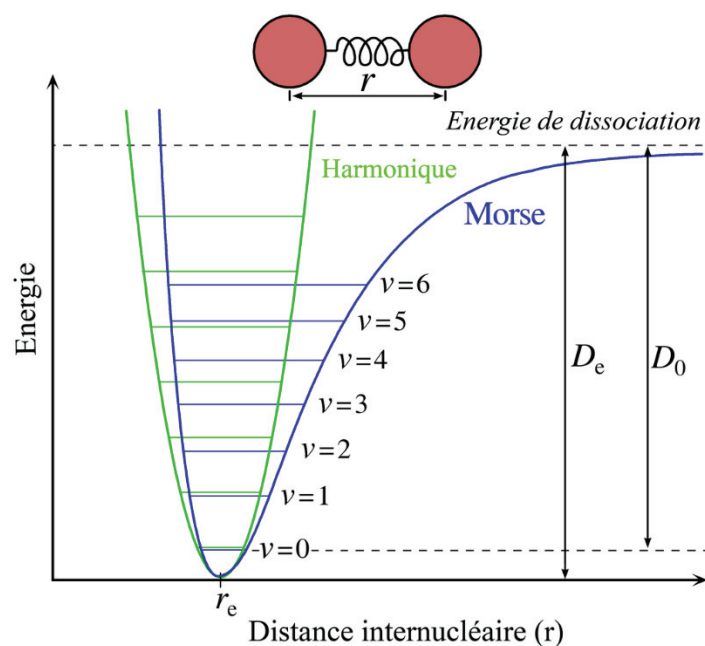


Figure 4.5 Niveaux vibrationnels d'une molécule en fonction de la distance interatomique  $r$

### La fluorescence X

L'interaction entre le rayonnement X et l'échantillon irradié va agir directement sur les transitions électroniques. Lorsqu'un photon X possédant une énergie suffisante rencontre un atome, il arrache un électron de cœur par effet photoélectrique, amenant alors l'atome dans un état excité. La désexcitation se fera ensuite par transition électronique : un électron de la couche supérieure vient remplir le niveau quantique laissé vacant (figure 4.6), provoquant l'émission d'un photon X caractéristique de cette transition[218][219].

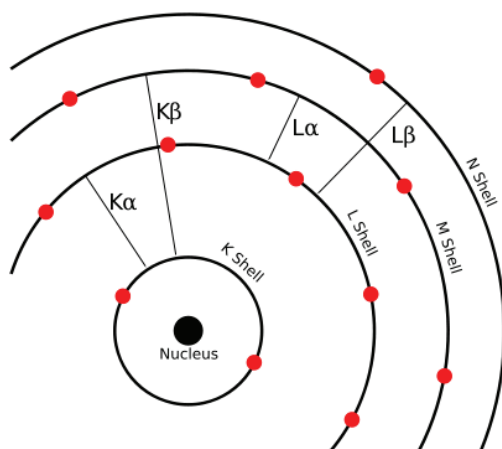


Figure 4.6 Transitions électroniques dans un atome de Calcium

La collecte de ces photons émettant dans le domaine X permet alors de remonter à la structure élémentaire de l'échantillon. Cette méthode est déjà largement utilisée pour la détection élémentaire, notamment dans le domaine de la conservation du patrimoine [220]–[222], ou la quantification de retardateurs de flammes ou de traces dans les matériaux[223]–[225]. Cependant, l'utilisation de rayonnement X peut s'avérer dangereuse lors de campagne d'analyses sur site et, dans le cadre de notre étude, il est important de noter que la fluorescence X ne permet pas d'identifier les matrices polymères, obligeant donc l'emploi d'une technique complémentaire pour atteindre cet objectif, qui est souvent la spectrométrie mobile à étincelle[226].

### La thermographie Infrarouge

Le principe de cette technique est très simple (figure 4.7) : l'objet à analyser est éclairé par une source laser et une caméra Infrarouge détecte la dispersion de chaleur dans la zone d'éclairage, qui dépend de la conductivité thermique des matériaux [227]. Une comparaison de cette dispersion avec une base de données permet une identification de l'objet[228]. En particulier cette méthode analyse aisément les plastiques souvent problématiques, à savoir les plastiques sombres ou noirs, et permet également de séparer plastiques et autres matériaux. Cependant, la thermographie nécessite une source de chaleur importante (jusqu'à 4,5kW) et son utilisation requiert une surface propre et sans peinture, ce qui implique un tri ou un traitement préalable des déchets, limitant donc l'efficacité de la thermographie Infrarouge.

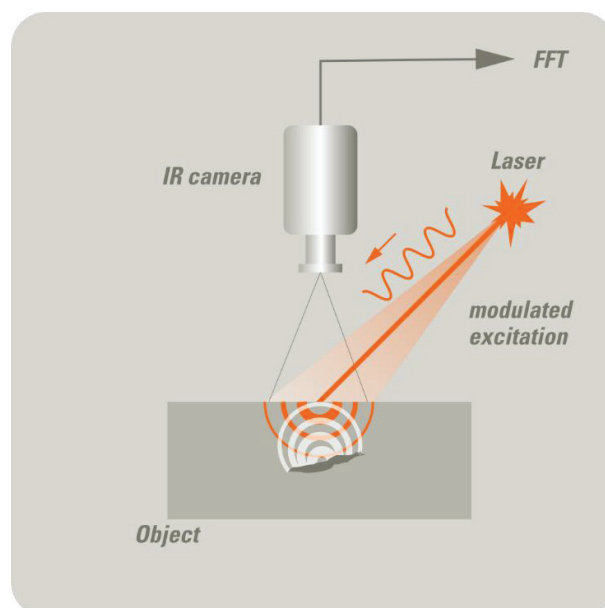


Figure 4.7 Principe de fonctionnement de la thermographie Infrarouge

## Analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique (ou ATM) est une méthode de caractérisation permettant de mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon sous contrainte thermique, comme la variation de longueur ou de volume[229]. Dans le cas des polymères [230], l'application de cette technique va contraindre l'échantillon à changer de phase avec la température. Le tracé de ces changements de phase (figure 4.8), dépendant de la nature même de la matrice, va alors permettre une identification du polymère.

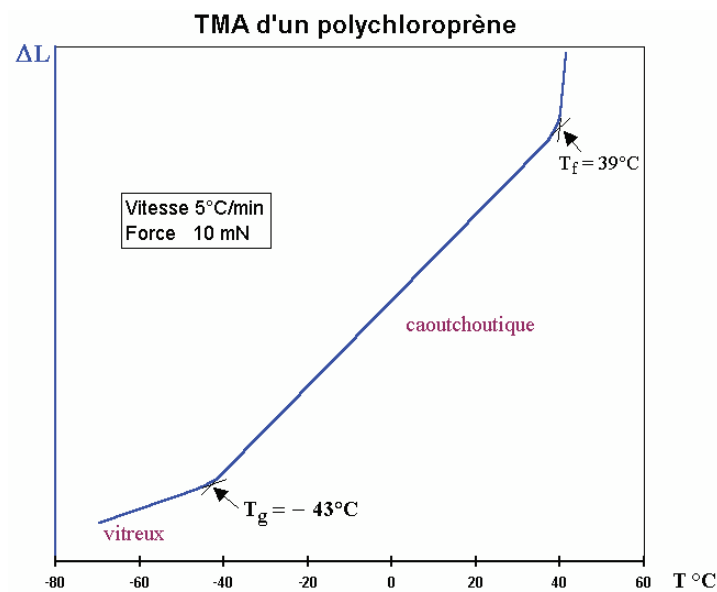


Figure 4.8 Exemple de thermogramme d'un Polychloroprène obtenu par TMA

Cette technique possède malgré tout un défaut majeur : si l'ATM est simple d'usage sur un polymère thermoplastique, il en va tout autrement pour les thermodurcissables dont on a vu que la modification de phase liée à une contrainte thermique n'est pas réversible, ce qui est évidemment problématique dans l'optique d'une analyse non destructive.

## Le tri optique

Le tri optique est basé sur la réflexion et la transmission de la lumière d'un objet éclairé par, le plus souvent, des lampes halogènes. Une caméra couplée à un prisme permet une analyse des composantes RVB (Rouge Vert Bleu) de la lumière, alors que l'utilisation d'un spectrocolorimètre prendra en compte l'intégralité du spectre visible. Si cette technique est par exemple très efficace pour séparer le PET (Polytéréphtalate d'éthylène) clair du PET coloré, il

se pose la question de l'analyse des échantillons chargés. En effet nous avons vu que l'ajout d'additifs peut avoir pour effet de changer la couleur du plastique[231]. Un tel échantillon risquerait alors d'être confondu avec un autre type de matrice.

### Autres techniques

Il existe bien évidemment d'autres techniques d'analyses applicables au tri des plastiques. L'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) a d'ailleurs listé en Septembre 2012, 8 techniques de tri considérées comme maîtrisées [232], c'est-à-dire « utilisées au plan industriel sur des systèmes de tri », et 4 technologies en développement, où des projets pilotes existent, mais pas encore au stade de l'implantation industrielle ; on y retrouve la LIBS notamment (tableau 4.2).

Technologies maîtrisées	Sigle	Technologies en développement	Sigle
Rayons X par transmission	XRT	Spectroscopie de Plasma Induit par Laser	LIBS
Rayons X par fluorescence	XRF	Incorporation de traceurs dans les polymères	MAR
Induction pilotée	IND	Spectroscopie TéraHertz	TER
Spectrométrie d'émission optique	SEO	Analyse par ultrasons	ULTRA
Spectrométrie proche Infrarouge	NIR	Spectroscopie Raman	RAM
Thermographie Infrarouge moyen	MIR		
Tri optique	VIS		
Reconnaissance de forme	FOR		

Tableau 4.2 Liste des technologies considérées par l'ADEME comme maîtrisées et en développement en 2012 pour le tri des déchets plastiques

Alors que la production de plastiques et donc de déchets atteint des sommets [161], leur recyclage est devenu un enjeu majeur pour des raisons environnementales et économiques. Cependant la grande diversité de production et d'utilisation des plastiques rend complexe leur identification et caractérisation, mais également nécessaire l'amélioration du tri afin

d'augmenter la part de recyclage et de valorisation des déchets. Pour cela, il existe de nombreuses techniques d'analyses en ligne, mais elles peinent à remplir toutes les contraintes industrielles liées à cette problématique. En effet l'analyse se doit entre autres d'être rapide pour répondre aux cadences de production, peu ou pas destructive, mais également polyvalente pour pouvoir caractériser les différents éléments constituant un plastique (matrice polymère, charges, additifs), et tout cela à moindre coût. Parmi toutes ces techniques, la LIBS a depuis quelques années montrées un potentiel grandissant pour cette problématique. Elle peut en effet fournir une analyse sur site multi-élémentaire en un temps très court, en n'endommageant pas ou très peu l'échantillon. L'information moléculaire en LIBS autorise également l'identification des matrices organiques. Plus récemment, la LIBS s'est intéressée à l'information spatiale des espèces (ioniques, atomiques, moléculaires) au sein du plasma. Le travail à venir traitera de l'exploitation d'une méthodologie basée sur l'observation du comportement spatio-temporel de certaines molécules dans le plasma induit sur cible polymère dans le but d'identifier et de classer ces matrices organiques.

## **4.3 Evolution spatio-temporelle des espèces moléculaires dans le plasma induit sur cible polymère**

### **4.3.1 Les échantillons et espèces étudiés**

#### **Echantillons**

Le but de cette partie est d'identifier et d'analyser des polymères et plastiques par imagerie. Pour cela, nous avons utilisé des polymères (PE, PA, PS et POM) présentant des liaisons carbone-carbone de différentes natures. Leurs caractéristiques, résumées dans le tableau 4.3, sont les suivantes : liaisons simples C-C pour le Polyéthylène, liaisons simples C-C et doubles C=C dues au cycle aromatique pour le Polystyrène, liaisons simples C-C et C-N pour le Polyamide et enfin aucune liaisons C-C pour le Polyoxyméthylène. Ces échantillons ont été élaborés au sein même du CRITT Matériaux Alsace par malaxage.



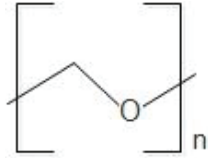
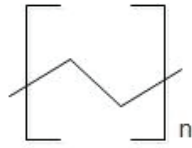
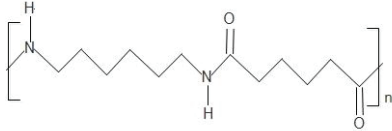
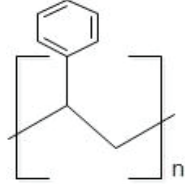
TYPE DE LIAISON CARBONE-CARBONE	POLYMERE	FORMULE DEVELOPEE
AUCUNE	<i>POM</i> $(CH_2O)_n$	
SIMPLE	<i>PE</i> $(C_2H_4)_n$	
	<i>PA</i> $(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$	
SIMPLE ET DOUBLE	<i>PS</i> $(C_8H_8)_n$	

Tableau 4.3. Polymères considérés dans notre étude d'imagerie, par type de liaisons carbone-carbone et structures moléculaires

### Espèces et raies d'intérêts

Il a été montré que le signal des molécules C2 et CN dans les matériaux organiques peut être utilisé comme facteur discriminant [122], [137], [141], notamment en étudiant des rapports de raies [139][119]. Des travaux menés par notre groupe récemment [134][233] ont par ailleurs mis en évidence la possibilité de différencier les matériaux organiques en se basant sur le comportement spatio-temporel de ces mêmes molécules. C'est dans une volonté de continuité et d'approfondissement que nous avons choisi pour ce travail doctoral d'étudier les molécules C2 et CN, auxquelles nous avons ajouté l'azote afin d'observer l'apport de l'atmosphère. Des raies d'intérêts, détaillées dans le tableau 4.4, ont été choisies parmi les bandes moléculaires

couramment observées en LIBS dans la gamme spectrale qui nous intéresse, à savoir du proche UV au proche IR.

Espèce	Système	Transition électronique	Transition vibrationnelle	Longueur d'onde (nm)
C2	Swan	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	(0,0)	516,5
			(1,1)	512,9
			(2,2)	509,8
CN	Violet	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	(0,0)	388,3
			(1,1)	387,1
			(2,2)	386,2
			(3,3)	385,5
			(4,4)	385,1
N		$2s^22p^23s - 2s^22p^23s$		746,8

Tableau 4.4 Liste des raies d'intérêts de l'étude avec leurs transitions électroniques, vibrationnelles et longueur d'onde associées.

### Spectre LIBS des espèces sélectionnées

Nous avons dans un premier temps vérifié l'absence d'interférences dans les bandes moléculaires d'intérêts. En effet des impuretés pourraient apparaître durant le processus de fabrication des polymères et engendrer des émissions parasites susceptibles de fausser les mesures d'imagerie réalisées par la suite. Le système LIBS détaillé dans la partie II a donc été utilisé afin d'obtenir les spectres LIBS des espèces considérées. L'énergie laser fut fixée et gardée constante à 5 mJ grâce à dispositif d'asservissement de l'atténuateur. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons réalisé une optimisation du délai d'acquisition, comme l'ont pu faire *Lei et al* [234], et de la position de la fibre latérale de détection[158][235]. L'optimisation de la profondeur de focalisation est ici la même que pour l'étude de quantification du chapitre 2 et mène à une profondeur optimale de 0.5 mm à l'intérieur de l'échantillon pour l'énergie laser considérée. La figure 4.9 illustre les résultats dans le cas du

signal de C2 sur un échantillon de Polyamide, ceux afférents aux autres échantillons sont résumés quant à eux dans le tableau 4.4. Il en ressort que pour C2 et CN, les paramètres d'acquisition seront les suivants : délai de 900 ns et porte de 2  $\mu$ s, afin d'intégrer la zone temporelle donnant le meilleur rapport signal sur bruit, et fibre latérale centrée à 0.6 mm au-dessus de la surface de l'échantillon. Quant à l'Azote, nous utiliserons un délai de 100 ns, une porte de 500 ns et une fibre positionnée à 0,3 mm au-dessus de la surface.

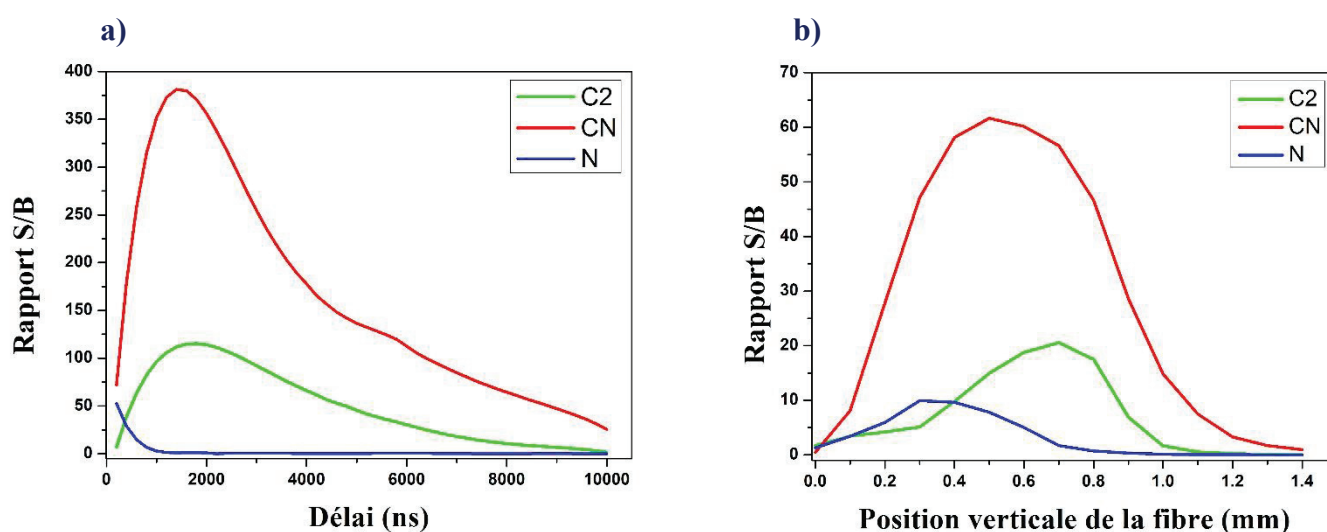


Figure 4.9 Rapport signal sur bruit de C2, CN et N dans un échantillon de PA en fonction a) du délai d'acquisition et b) la position de la fibre latérale de détection au-dessus de la surface

Une fois les paramètres d'acquisition optimisés, des matrices 10x10 de 10 tirs par site ont été appliquées sur chaque polymère (PE, PA, PS et POM). 100 spectres de 10 tirs accumulés furent ainsi enregistrés avec un spectromètre Czerny-Turner (réseau de 2400 traits/mm pour C2 et CN puis de 1200 traits/mm pour N, résolution de 0,1 nm à 500 nm) centré respectivement à 512 nm, 385 nm et 750 nm pour C2, CN et N. Les spectres obtenus sont reproduits dans la figure 4.10 et ont notamment servi au choix des filtres interférentiels utilisés dans les études d'imagerie à venir dans les chapitres suivants.

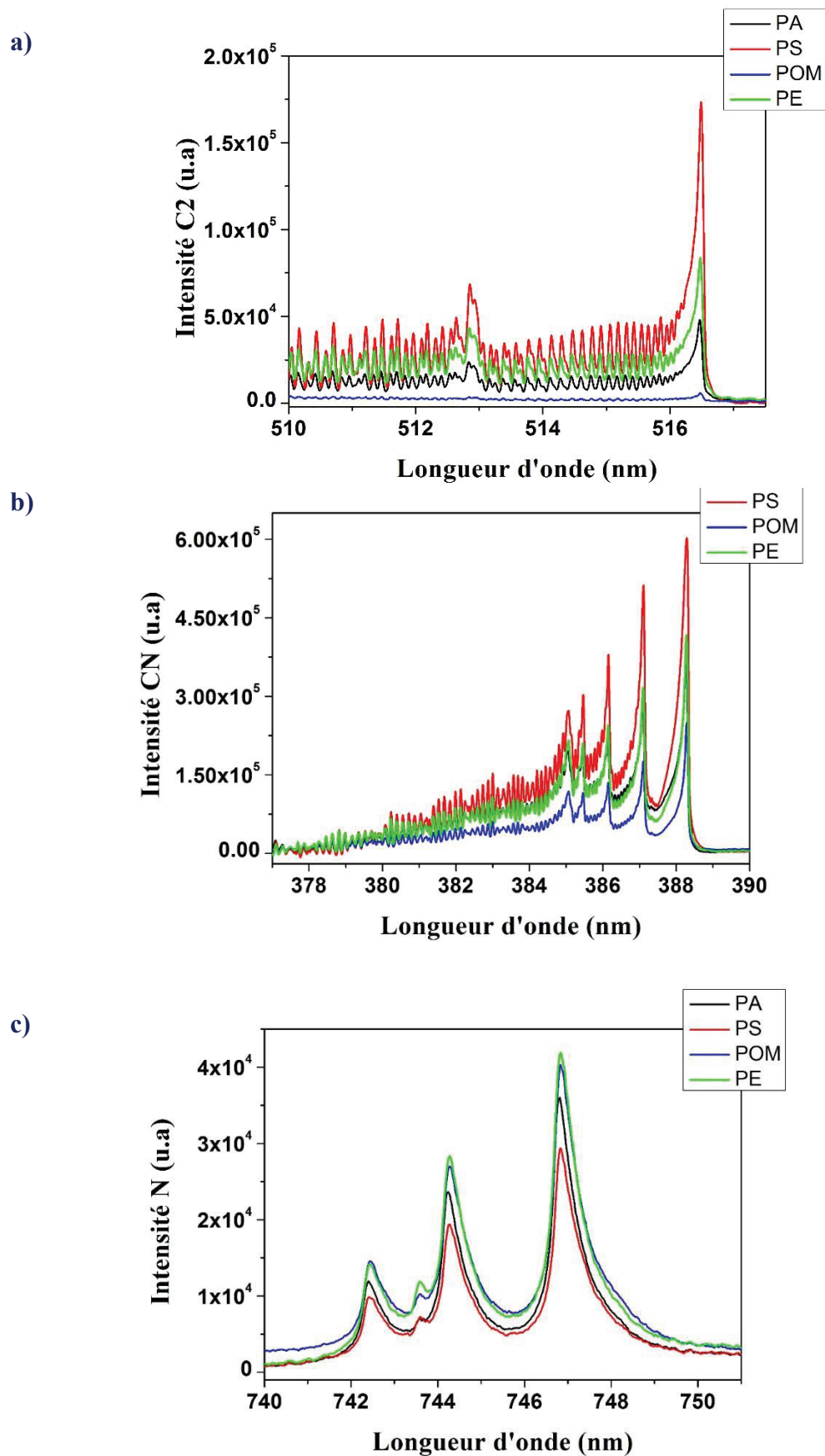


Figure 4.10 Spectres du a) C2, b) CN et c) N pour les échantillons étudiés (PE, PA, PS, POM). Les intensités sont exprimées en unité arbitraire. Les raies de l'azote sont relativement larges du fait du court délai utilisé.

Il est à noter que la répartition des intensités du C2 dans les différents polymères correspond de façon logique aux disparités de teneurs en liaisons CC (double et simple) entre les matrices considérées. En effet, le PS possède 50% de liaisons CC, le PE 33%, le PA 26%, le POM n'en contenant pas. Les différences d'intensité du CN s'analysent en considérant les réactions au sein du plasma. En effet, les molécules de CN se forment principalement par recombinaisons entre le carbone atomique et l'Azote de l'atmosphère selon la réaction suivante[140],[120] :



Cette réaction ayant lieu sous atmosphère ambiante, elle dépend alors de la quantité de carbone disponible, ce qui a pour conséquence de corréler les répartitions d'intensité du CN et du C2 entre les différents polymères étudiés. Cependant la présence d'azote dans la matrice du PA, ayant pour effet une émission de CN natif en plus des recombinaisons avec l'atmosphère, semble compenser son faible taux de liaisons CC, ce qui peut expliquer une émissivité du CN proche de celle du PE.

### 4.3.2 Evolution spatio-temporelle des molécules dans le plasma induit sur cible polymère

Une fois les échantillons élaborés, les espèces et raies d'intérêt choisies, les filtres interférentiels associés sélectionnés et l'absence d'interférences vérifiée, nous avons pu réaliser les premières images différentielles sur polymères. Nous espérons ainsi, à la lumière des différents processus de formation moléculaire décrits dans le chapitre 1, pouvoir retirer de ces images une information spatio-temporelle susceptible d'être un marqueur de ces phénomènes et donc des matrices étudiées, comme *Merten et al* avaient tenté de le montrer [236] sur des acides typiquement présents dans la TNT. La figure 4.11 montre l'évolution spatio-temporelle des espèces C2, CN et N à divers délais après l'impulsion laser UV ainsi que leurs intensités associées. Chaque image représente 50 accumulations réparties en 5 sites de 10 tirs lasers, et a été prise avec une porte de 20ns afin d'enregistrer une photographie la plus ponctuelle possible d'un point de vue temporel. Les intensités affichées ont été calculées avec un seuil de 0.90 (comme défini dans le chapitre 3), ainsi pour chaque espèce, tous les pixels ayant une intensité inférieure à 10% de l'intensité maximum ne sont pas pris en compte. Il est important de préciser que nous avons imagé principalement les courts délais, durant lesquels de nombreux processus physico-chimiques, fortement dépendants de l'interaction laser-matrice, ont lieu et sont le plus

en mesure d'être discriminant[134][237]. C'est pour cela que les images qui parcourront le reste de l'étude représenteront des délais inférieurs à 600 ns. Au-delà, deux raisons nous amènent à considérer la répartition spatio-temporelle des espèces comme non pertinente dans notre optique d'identification et de discrimination des polymères : premièrement l'intégration très courte (20 ns) utilisée pour nos images a pour résultat de réduire la fenêtre temporelle dans laquelle le signal collecté est significatif pour une analyse rigoureuse (typiquement, disparition des espèces moléculaires après 1500 à 2000 ns dans notre configuration), deuxièmement l'équilibre thermodynamique qui s'établit au sein du plasma tend à uniformiser la répartition spatiale des molécules et donc à rendre vaine une identification des échantillons.

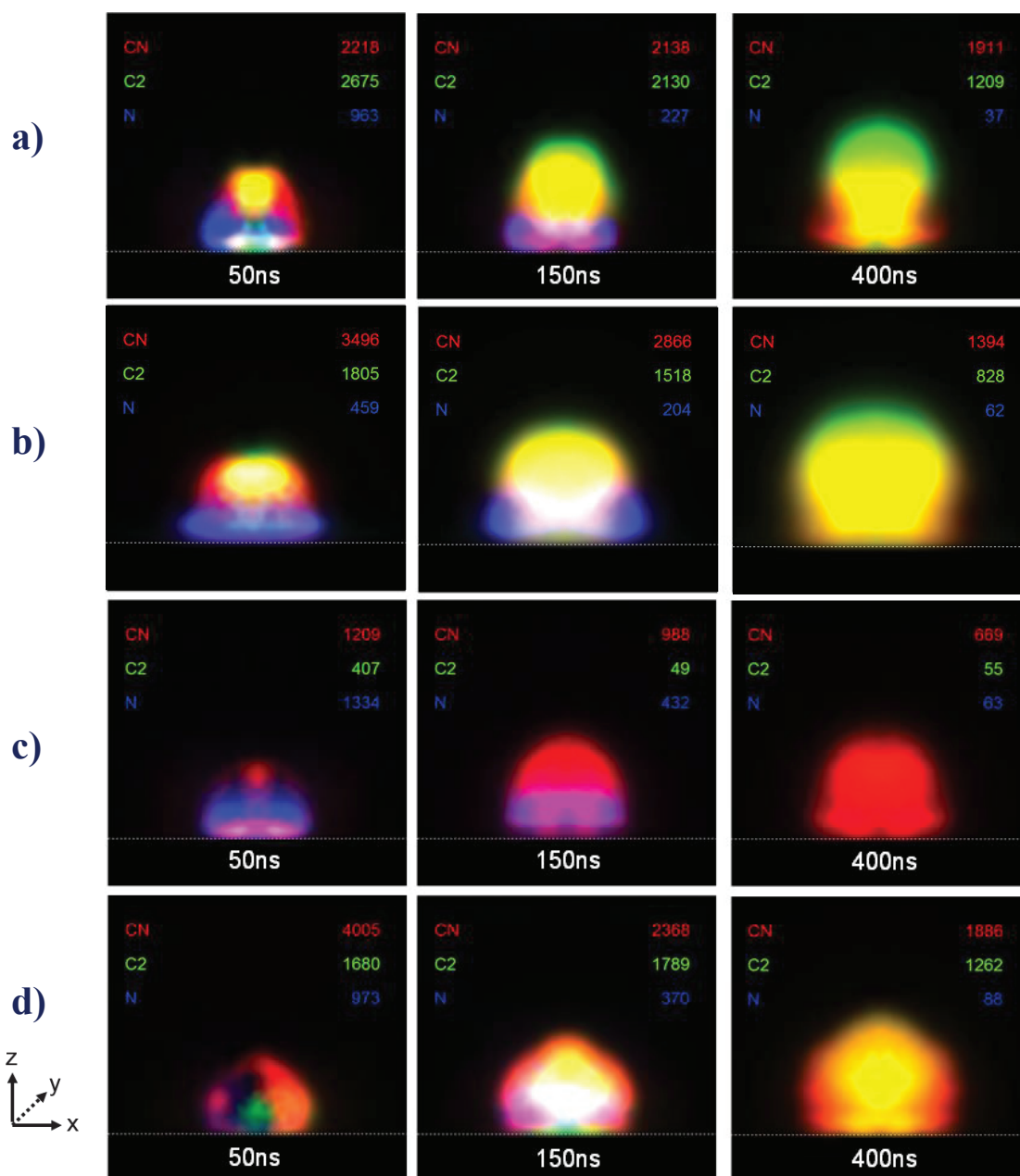


Figure 4.11 Evolution spatio-temporelle des espèces C2, CN et N et leurs émissivités associées pour des échantillons purs de a) PE, b) PA, c) POM et d) PS.

A la vue de ces images et de l'état de l'art concernant les processus de formation moléculaire au sein des plasmas induits par laser sur cible polymère, on peut en tirer les enseignements suivants :

- L'observation de la population de C<sub>2</sub> nous permet d'identifier aisément l'échantillon de POM. En effet, et compte tenu de la normalisation effectuée sur les images, celle-ci n'est pas visible, quel que soit le délai considéré. Cependant, l'intensité de l'émission de la population de C<sub>2</sub> nous informe que cela ne signifie pas pour autant son absence totale au sein du plasma, sa proportion étant simplement bien plus faible que dans les autres échantillons. Or, le POM n'ayant pas de liaisons C-C, cela semble indiquer alors que les traces de C<sub>2</sub> détectées dans le POM proviennent de la recombinaison atomique du carbone selon la réaction[124][134] :



- Le comportement spatio-temporel de la population de C<sub>2</sub> semble également pouvoir discriminer deux groupes. Alors que dès 50ns, cette population se retrouve sur le front du plasma pour les échantillons de PE et PA pour ensuite évoluer de façon relativement isotrope dans les directions X et Z (soit parallèlement et orthogonalement à la surface), elle part de la partie inférieure du plasma dans le cas du PS pour évoluer ensuite préférentiellement perpendiculairement à la surface. Or nous savons que le PE et le PA ne contiennent que des liaisons CC simples, au contraire du PS possédant également des liaisons CC doubles dû à la présence de cycle aromatique. L'évolution spatio-temporelle du CN semble confirmer cette séparation. Alors que le CN évolue peu spatialement dans le PE et PA, semblant même se tasser à 400ns, il englobe tout le plasma dans le cas du PS, étant également présent dans la partie frontale du plasma, au-dessus du C<sub>2</sub>.
- La disparité de l'évolution des intensités met en lumière la différence des processus de formation des molécules. Ainsi, la diminution continue de l'intensité de la population de C<sub>2</sub> dans le PE et PA laisse penser que le processus de formation de C<sub>2</sub> et par conséquent celui de CN fait suite à une atomisation prédominante au sein du plasma, dans la mesure où l'énergie des photons à 266



nm est supérieure à l'énergie de la liaison C-C. Cependant, nous pouvons constater une augmentation de l'intensité de C2 dans l'échantillon de PS entre 50 et 150 ns, menant alors à envisager l'hypothèse que des fragments de C<sub>n</sub> (n>2) sont éjectés de la matrice de PS sans être complètement atomisés. Par la suite, et sous l'effet de la haute température du plasma dans la zone proche de la surface de l'échantillon, ces fragments sont dissociés en molécule diatomique de C2, compensant la consommation de ce dernier dans la réaction principale de formation du CN connue pour être prépondérante (équation 4.1)[120]. Cela laisse également supposer que d'autres réactions de formation du CN peuvent avoir lieu.

Nous venons donc de voir que la technique d'imagerie spectroscopique différentielle présentée dans ce rapport semble permettre une identification des polymères en établissant un parallèle entre la structure même du polymère et l'évolution spatio-temporelle des molécules dans le plasma induit par laser, confirmant ainsi les précédentes études menées sur le comportement des espèces moléculaires sur des matrices organiques. Nous pouvons par exemple citer les contributions de *St-Onge et Al*, *Portnov et al*, mais également les travaux de *Grégoire et al*, dont cette thèse constitue une continuité. Il reste cependant quelques questions autour de ces premières images, particulièrement en considérant le contexte général de ce chapitre qui est l'identification et l'analyse des plastiques. En effet si la technique d'imagerie permet d'identifier des polymères ayant des liaisons C-C différentes, est-elle capable d'en faire autant dans le cas d'échantillons ayant le même type de liaisons C-C, comme le PE et le PA qui à première vue ne semblent pas pouvoir être séparés. De plus, nous avons vu qu'un plastique est un polymère au sein duquel des charges ont été incorporées afin de répondre aux contraintes de l'industrie (thermiques, mécaniques, esthétiques...). Dès lors, ces charges influencent-elles le comportement spatio-temporel des molécules de C2 et CN et par conséquent l'identification des échantillons ? Enfin, l'analyse faite précédemment à partir des images de la figure 4.11 est qualitative, faisant appel aux équations de réaction des molécules et à des considérations spatiales non mesurables. Or la finalité des travaux de cette thèse étant de pouvoir fournir à moyen terme une méthode d'analyse en ligne des plastiques, pouvons-nous extraire des observables à partir de ces images, quantifiables et donc potentiellement intégrables dans une analyse automatisée ? Nous tenterons d'apporter des réponses à toutes ces questions dans la suite de ce rapport.



## ***CHAPITRE 5.***

# ***Démonstration de la méthode d'identification basée sur la corrélation entre la structure des polymères et l'évolution spatio- temporelle des espèces moléculaires***

Nous venons de décrire ce matériau si particulier qu'est le polymère ainsi que la manière dont sont régulièrement ajoutés des additifs afin de répondre au cahier des charges auquel devra faire face le plastique nouvellement créé. Après avoir constaté visuellement des différences nettes dans le comportement spatio-temporel des populations de C2 et CN dans les plasmas induits par laser sur les échantillons polymères considérés, nous allons dans ce chapitre nous attacher à démontrer qu'il est possible de trouver un ou des observables à partir des images, pouvant servir de discriminant efficace entre les différentes matrices. Comme nous le verrons, cette discrimination est le fruit d'une corrélation étroite entre la structure des polymères, plus spécifiquement le type de liaison carbone-carbone, et l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires d'intérêts.

Tout au long des deux chapitres à venir, nous ferons deux simplifications (ou hypothèses) : la première a trait à l'équilibre thermodynamique du plasma. Nous assimilerons la distribution de la population d'une espèce à sa distribution d'intensité, cela présuppose toutefois que le plasma a atteint l'ETL. Nous admettrons que les plasmas que nous imageons se trouvent dans une approximation satisfaisante de l'ETL dans le cadre de notre étude se situant à la frontière recherche-application. En effet les diagnostics réalisés en spectroscopie ont révélé des densités

électroniques supérieures à  $7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . De plus, les profils axiaux et latéraux de température moléculaire n'ont révélé aucun changement brusque, mais au contraire un profil lisse dont la variation n'excède pas 6% de la température maximum (se situant près de la surface). La seconde simplification consiste à utiliser l'information spatiale seulement en deux dimensions sans tenir compte de la distribution radiale obtenue en procédant à une inversion d'Abel des images. En effet, si l'inversion d'Abel a le mérite de représenter plus fidèlement la réalité de l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires étudiées, elle requiert un supplément de traitement dont le résultat s'avère être au final, toujours dans le cadre de cette étude, que peu utile compte tenu des choix de facteur discriminant qui ont été faits. Ainsi le lecteur devra garder à l'esprit que les interprétations qui découleront des travaux à venir se font en considérant les simplifications évoquées ici et que par conséquent, elles restent sujettes à discussion d'un point de vue fondamental.

## **5.1 Choix d'une observable parmi les caractéristiques spatio-temporelles des molécules**

### **5.1.1 Protocole expérimental et observable possible**

Afin de trouver un paramètre nous permettant de quantifier les observations faites à partir des images de la figure 4.11, nous avons appliqué la technique de double imagerie à un échantillon de Polyéthylène pur. Pour que cette observable soit pertinente, nous avons imagé C2, CN et N à très courts délais, où les réactions chimiques en cours engendrent des modifications importantes dans la répartition spatiale des espèces, et où par conséquent nous avons le plus de chance de trouver un facteur discriminant les polymères. Les paramètres d'imagerie ont donc été les suivants : énergie laser de 5 mJ (266 nm, 5Hz), délai de 500 ns, porte de 50 ns, 50 tirs lasers répartis sur 5 sites de 10 tirs chacun résultants en l'accumulation de 50 images. Nous avons utilisé le système de collecte et la caméra décrite dans le chapitre 3 ainsi que le logiciel de traitement d'image présenté dans ce même chapitre avec un seuillage des pixels de 90%.

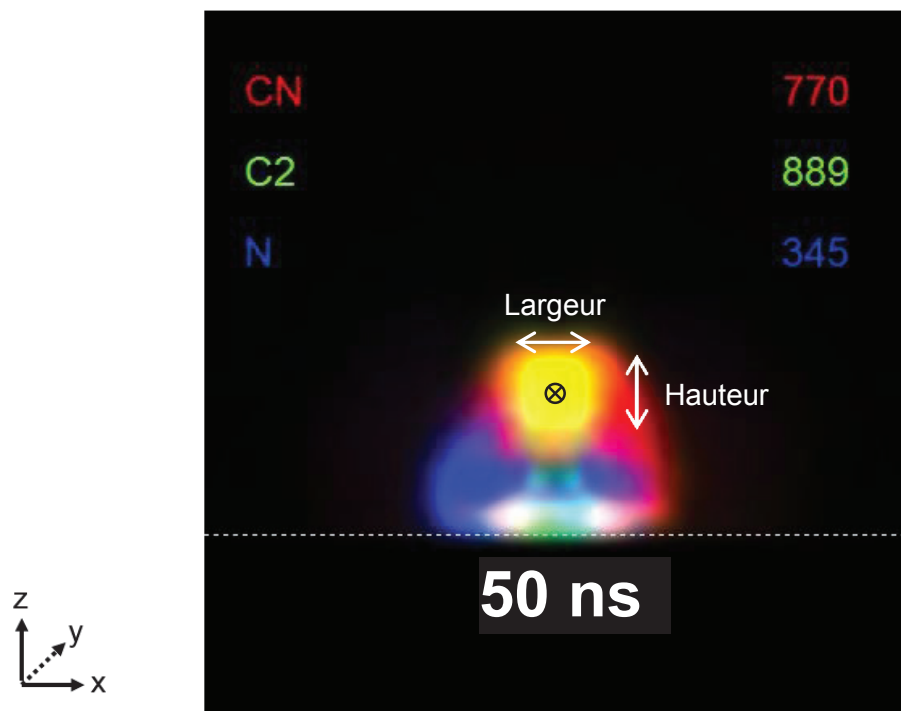


Figure 5.1 Image de C2, CN et N sur un échantillon PE pour un délai et une porte de 50ns. Des exemples d'observables de la population de C2 sont donnés (largeur, hauteur et barycentre).

On voit donc sur la figure 5.1 la répartition spatiale de C2, CN et N à un délai de 50ns après l'impulsion laser. La population de C2 se situe principalement sur la zone frontale du plasma alors que l'Azote se cantonne à la région proche de la surface et que le CN enveloppe le plasma. Pour tenter de trouver un paramètre discriminant sont affichés quelques observables du C2. Grâce à notre logiciel de traitement d'image développé sous LabVIEW, nous pouvons trouver les coordonnées absolues des positions max et min selon les axes X et Z, donc des dimensions spatiales occupées par la population de l'espèce considérée, ainsi que le barycentre de celle-ci. Une détection de contour peut être appliquée pour lisser les contours de la population moléculaire et simplifier de fait l'obtention de ces coordonnées. Un autre paramètre susceptible d'être un traceur des polymères est la vitesse d'expansion: en imageant la répartition spatiale de la population moléculaire à deux délais successifs et en retranchant les positions moyennes des espèces correspondant à chaque délai, il est alors possible d'évaluer la direction et la vitesse de déplacement en pixel/ns puis grâce à la calibration de la caméra en  $\mu\text{m}/\text{ns}$ . Si nous considérons dans la suite de ce rapport les populations moléculaires et leur déplacement en tant qu'entité (ou corpuscule), il est également possible de l'envisager comme un mouvement non pas de molécules, mais d'une onde d'excitation.

### 5.1.2 Définition du « facteur de forme » et application aux molécules de C2 et CN

Parmi les possibilités d'observables proposés précédemment, nous avons choisi le « facteur de forme », qui est défini comme le rapport à partir de la position du barycentre de la taille d'expansion en Z sur la taille d'expansion en X, et que nous nommerons  $F(i)$ ,  $i$  étant l'espèce d'intérêt. Ce rapport s'exprime de la façon suivante :

$$F(i) = \frac{Z(i)_1 - Z(i)_2}{X(i)_1 - X(i)_2} \quad 5.1$$

où les positions  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $X_1$  et  $X_2$  sont définies sur la figure 5.2. Concrètement une valeur  $F(i)$  de 2 signifie que l'expansion spatiale de la population de la molécule  $i$  est deux fois étendue selon l'axe Z que suivant la direction X.

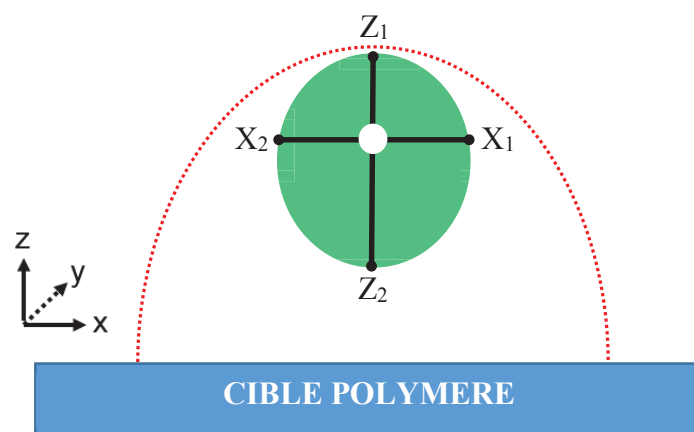


Figure 5.2 Schématisation de la méthode de calcul du facteur de forme  $F$  à partir du barycentre (point blanc) d'une population de molécules (en vert) évoluant au sein d'un plasma induit par laser (pointillé rouge).

Une fois le facteur de forme défini, nous avons voulu observer l'évolution temporelle de ce facteur  $F$  pour C2 et CN dans le cas simple d'une ablation sur un échantillon de Polyéthène vierge afin d'évaluer sa capacité à mettre en lumière le comportement spatial de ces espèces moléculaires. Pour cela, et suivant le même protocole qu'en 5.1.1, des images de C2 et CN ont été prises de 50ns à 500ns toutes les 50ns puis de 500 à 1000ns chaque 100ns avec des portes respectives de 50 et 100ns. La figure 5.3 représente l'évolution du facteur de forme calculé sur chacune de ces images.

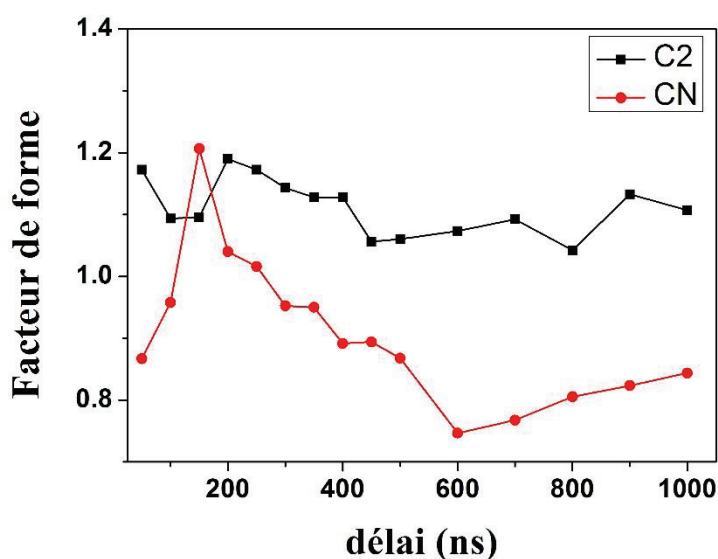


Figure 5.3 Evolution temporelle du facteur de forme F pour les espèces moléculaires C2 et CN dans un plasma induit sur échantillon de PE vierge

A la vue des images de l'évolution spatio-temporelle de C2 et CN dans un PE vierge présentées dans la figure 4.11 et de la courbe ci-dessus, on constate deux comportements très différents pour les deux espèces moléculaires :

- la population de C2 se situe dès les premiers instants du plasma au niveau de sa zone frontale. Le facteur de forme de C2 ne subissant que très peu de modifications durant les 1000 premières nanosecondes, cela indique que l'évolution spatiale de la molécule se fait de façon isotrope entre les directions X et Z. Par ailleurs,  $F(C2)$  se situant à un niveau compris entre 1,1 et 1,2, nous pouvons déduire que la zone d'émission de C2 est légèrement asymétrique au profit de la direction Z, donnant alors un aspect allongé à la population moléculaire.

- $F(CN)$  connaît un accroissement important et très rapide au cours des 150 premières nanosecondes, passant de 0,85 à 1,2 et signalant par conséquent que la population de CN est préférentiellement dirigée selon la direction Z durant cette période précoce de la vie du plasma. La chute régulière jusqu'à 600ns que subit  $F(CN)$  par la suite révèle que la population est à ce moment-là repoussée vers la périphérie du plasma, ne progressant plus dans la direction Z et donnant alors un aspect visuel de CN plus écrasé que celui de C2.

On voit donc que le facteur de forme F est un paramètre numérique permettant de rationaliser les impressions visuelles laissées par les images et en particulier de mettre en lumière les différences de comportement spatio-temporel qu'arborent les populations de C2 et CN. L'enjeu est à présent de savoir s'il est un critère suffisant pour identifier des matrices polymères de

divers types, permettant alors de faire un lien entre l'évolution spatio-temporelle des molécules et la nature des matrices, et si la présence de charge a une influence sur cette analyse. Ces aspects seront développés et discutés dans la suite du rapport.

## 5.2 Identification de polymères de structures moléculaires différentes

### 5.2.1 Echantillons et liaisons carbone-carbone mis en jeu

Dans cette section, nous allons travailler avec 3 échantillons provenant de 3 familles de polymère ayant des structures internes variées : un Polyoxyméthylène, ne possédant aucune liaison carbone-carbone, un Polyéthylène contenant des liaisons C-C simples et un Polystyrène avec des liaisons C-C simples et doubles. Le tableau 5.1 résume ces différences et précise également les énergies de liaisons associées. Il est en particulier important de se rappeler que l'énergie des photons à 266 nm (4,7 eV) est suffisante pour briser les liaisons C-C, C-H ou C-O, mais pas les liaisons carbone-carbone doubles. Cette particularité a notamment fait l'objet des travaux de *Lei et al* [123], qui cherchaient à en démontrer l'influence sur la distribution spatiale des espèces moléculaires.

Polymère	Liaison dans la chaîne principale	Energie de liaison (eV)
PE	C-C	3,6
	C-H	4,3
PS	C-C	3,6
	C=C	6,4
	C-H	4,3
POM	C-O	3,7
	C-H	4,3

Tableau 5.1 Liste des échantillons utilisés, des liaisons présentes au sein de leur chaîne principale avec les énergies de liaison associées

Avant de procéder à l'analyse des images et du facteur de forme, nous avons tracé les profils temporels de température moléculaire des différents échantillons. Pour cela, la température

vibrationnelle de la bande moléculaire de CN (bande Violet à 388 nm) a été extraite en utilisant la méthode décrite par *Harilal et al*[87]. Si les conditions de validité de la LTE ont été beaucoup discutées[92], [238]–[240], notamment par le fait que remplir le critère de McWhirter est une condition nécessaire, mais non suffisante, notre évaluation de la densité électronique avec la méthode de l’élargissement Stark de la raie  $H_\alpha$  ( $n_e > 7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) nous laisse à penser que nous sommes dans une approximation de la LTE suffisante pour notre étude, bien qu’il soit probable que les différentes températures (ionique, atomique et moléculaire) ne s’homogénéisent pas complètement avant 600 ns [234][65]. Le tracé de ces températures, illustré en figure 5.4, n’a pas pour vocation d’établir un diagnostic précis de la température du plasma des différents échantillons, mais seulement de constater si des comportements notables se dégagent ou non.

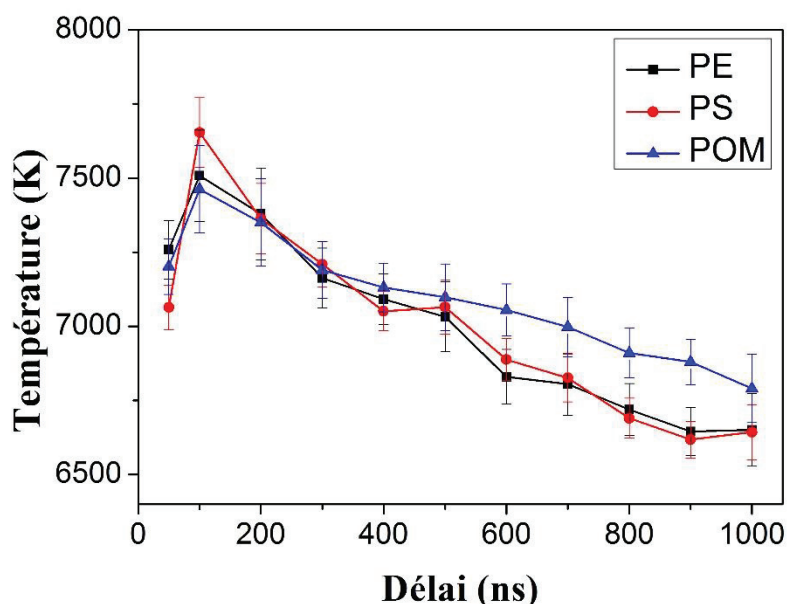


Figure 5.4 Evolution temporelle de la température moléculaire au sein du plasma pour les différents échantillons considérés.

Ce qui ressort de la figure 5.4 est que l’évolution temporelle de la température est similaire pour les 3 échantillons étudiés. S’il existe une légère différence entre le POM et le groupe PE-PS après 500 ns, il paraît difficile d’expliquer les disparités spatio-temporelles des molécules qui vont être discutées par la suite par des écarts de température au sein des plasmas, en particulier pour des temps inférieurs à 500 ns. Ceci conforte notre volonté de chercher une corrélation entre la répartition spatiale des molécules et la nature même de la matrice polymère.

## 5.2.2 Evolution spatio-temporelle des populations moléculaires d'intérêt et du facteur de forme F

Nous avons réalisé une série d'images entre 50 et 1000 ns selon le protocole décrit dans le paragraphe 5.1.2 et extrait le facteur de forme F des populations de C2 et CN pour chacun des délais. Par souci de lisibilité, seules les images de 3 délais seront illustrées ici, correspondant aux courts délais, attendus pour être les plus discriminants. Cependant, le facteur de forme F sera quant à lui affiché jusqu'au dernier délai mesuré lors de l'expérience, à savoir 1000 ns. La figure 5.5 expose donc les évolutions spatio-temporelles des espèces moléculaires d'intérêts pour les échantillons de PE, PS et POM et rappelle la structure atomique de ces derniers.

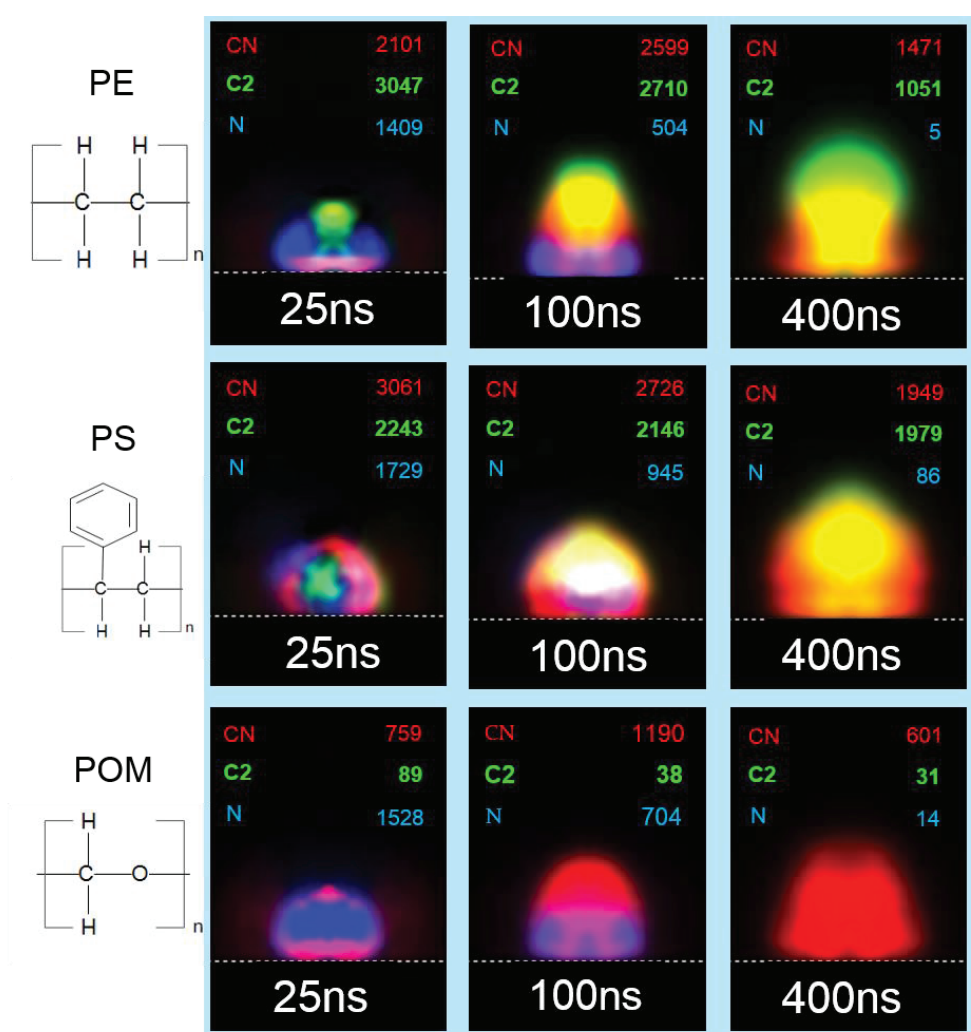


Figure 5.5 Evolution spatio-temporelle des espèces moléculaires au sein du plasma pour les différents échantillons considérés.



Ces répartitions spatiales au cours des premiers instants de la vie du plasma doivent à présent être mises en relation avec l'évolution temporelle du facteur de forme  $F$ . C'est ce que montre la figure 5.6 ci-dessous avec d'un côté l'évolution de  $F(C2)$  pour les échantillons de PE et PS (le POM n'ayant pas de signal de C2 significatif) et d'un autre celle de  $F(CN)$  pour les échantillons PE, PS et POM[123].

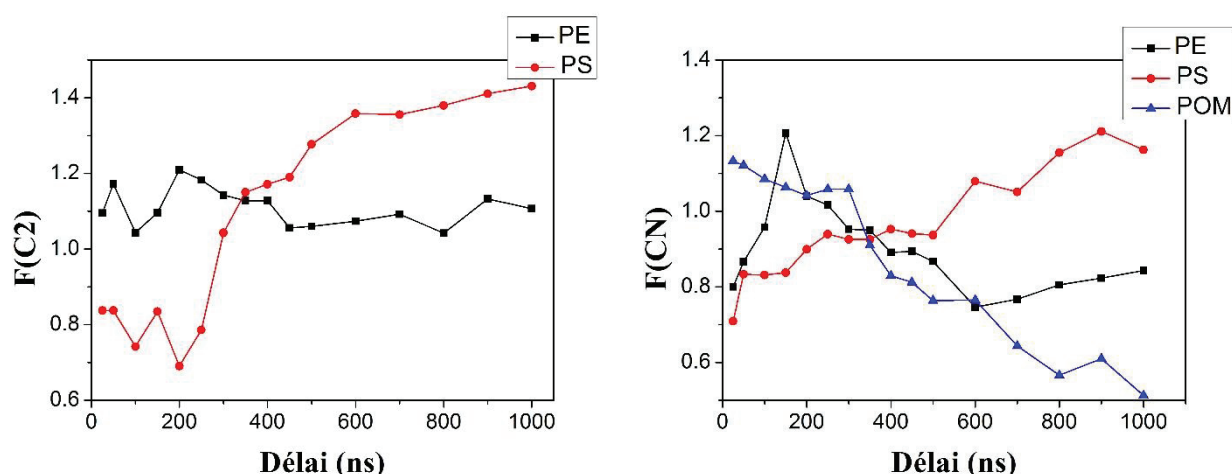


Figure 5.6 Evolution temporelle de  $F(C2)$  et  $F(CN)$  pour les échantillons de PE, PS et POM. L'absence du POM pour  $F(C2)$  est liée à son signal de C2 non significatif.

Comme nous avons pu le voir à la fin du chapitre 4, la première observation est évidemment la quasi-absence de signal de C2 au sein du plasma induit sur la cible de POM, quasi car il existe très probablement des recombinaisons de carbone atomique expliquant une présence résiduelle de C2. Toutefois, cela correspond bien à l'absence de liaison C-C native dans la matrice du POM.

Dans le même temps,  $F(C2)$  dans le PE et le PS témoigne d'une différence importante dans le processus de formation et de répartition spatiale du C2. En effet, avant 200 ns,  $F(C2)$  dans le Polystyrène est presque 1/3 inférieur à celui dans le Polyéthylène, ce qui spatialement se traduit par une propension de la population de C2 au sein du plasma induit sur PS à être confinée plus près de la surface que dans celui induit sur PE et qu'elle évolue ensuite préférentiellement vers les zones latérales du plasma. Mais un phénomène important semble se produire :  $F(C2)$  dans le PS croît rapidement entre 200 et 600 ns, passant de 0.8 à près de 1.4, alors que rien de tel ne semble arriver pour le PE. Concrètement cela signifie que la population de C2 du PS semble être dirigée dans la direction Z, perpendiculairement à la surface, passant d'une géométrie plutôt

écrasée selon la direction X à une configuration ressemblant à celle du C2 dans le PE, à savoir allongée selon la direction Z. Cette dissemblance d'évolution spatiale de la population de C2 peut s'expliquer par les différents processus de formation de la molécule, que *Lei et al* ont mis en lumière dans [123]. L'énergie des photons à 266nm assure une atomisation quasi complète au sein du plasma sur cible PE. Les atomes de carbone vaporisés sont éjectés à grande vitesse vers la zone frontale du plasma, de plus basse température, favorisant alors les recombinaisons du carbone atomique selon la réaction :



Ceci est cohérent avec l'observation de la répartition spatiale de la population de C2 au sein du plasma induit sur PE. Le plasma et donc sa zone frontale évoluant par la suite de façon isotrope, cela semble expliquer que F(C2) dans le PE ne fluctue que très peu durant les 1000 premières nanosecondes après l'impulsion laser.

Si l'on se focalise à présent sur F(C2) dans l'échantillon de PS, et au regard de [123], la soudaine évolution que connaît le facteur de forme paraît mettre en évidence le processus de formation de C2 par fragmentation. L'énergie des photons à 266 nm (4.6eV) n'étant pas suffisante pour casser la double liaison CC, des groupements Cn (n>2) sont alors arrachés. Leurs masses réduisant leurs mobilités par rapport à une molécule diatomique, ces groupements restent confinés proche de la surface, dans une zone soumise à une forte pression collisionnelle. En corrélant cela avec l'observation en imagerie de la présence de C2 dans cette zone basse, on peut alors déduire que la population de C2 provient dans un premier temps de la fragmentation des groupements Cn. L'augmentation soudaine de F(C2) après 200 ns suggère le scénario suivant : les fragmentations successives libèrent de nombreuses molécules diatomiques légères dont l'énergie cinétique semble les propulser selon l'axe Z, perpendiculairement à la surface.

Regardons à présent la population de CN. La première constatation est sa présence importante dans les trois types de polymère malgré l'absence de liaisons C-N natives, indiquant que des recombinaisons sont à l'origine de la formation des molécules de CN. Pour expliquer ces combinaisons, deux observations sont intéressantes : tout d'abord, nous pouvons remarquer de larges zones jaunes sur les images de PE et PS, résultant d'une existence simultanée de CN et de C2. D'autre part, il y a une présence significative de CN dans le POM alors même qu'il n'y a pas d'émission de C2, tout du moins pas dans une proportion pouvant expliquer la présence

de CN. Ces observations mènent alors à penser que les deux mécanismes engendrant les molécules de CN sont les suivants :



On peut relier ces observations d'imagerie aux travaux de *Vivien et al* , ayant mis en relation la croissance en intensité de la bande CN (0,0) à 388.3 nm et la décroissance de la bande C2 (0,0) à 516.5 nm pour proposer le mécanisme de formation 5.3, mécanisme par ailleurs proposé par d'autres auteurs [126], [127], [136]. L'intensité de l'émission de la population de CN relevée sur les images du PE, PS et POM suggère en outre que la réaction 5.3 domine dans le processus de formation de CN.

F(CN) du POM exhibe un comportement singulier qui permet une identification aisée de cette matrice, en plus de l'absence de C2 sur les images. En effet, la présence importante de CN alors même que très peu de C2 est formé montre que d'autres processus entrent en jeu dans la formation de CN et que ces processus sont prépondérants pour le POM. Ces mécanismes alternatifs ont déjà été le sujet de plusieurs études, dont celles d' *Acquaviva et al* ou *Dinescu et al* [131][116], et sont les suivants :



L'observation de la diminution régulière de F(CN) dans le POM couplée à celles d'une localisation plus confinée près de la surface que pour le PS et d'une disparition rapide de l'azote laisse donc penser que les réactions 5.3 et 5.5 sont prédominantes au sein du POM. Cependant, au moment de la rédaction de cette thèse, rien ne nous permet d'évaluer et donc d'exclure définitivement les réactions mettant en jeu l'oxygène et des expériences d'imagerie de l'oxygène pourraient apporter des réponses.

Pour résumer ces analyses, l'observation de  $F(C2)$  et  $F(CN)$  traduit les différences de répartition spatio-temporelles des molécules, nous permettant de faire un lien avec la structure interne du polymère étudié. Ainsi :

- une augmentation soudaine de  $F(C2)$  à partir de 200 ns, marqueur de la fragmentation des groupements de  $C_n$  en  $C$ , liée à la présence de double liaison  $CC$ , autorise une identification aisée de l'échantillon de Polystyrène. De la même façon, l'absence de  $C2$  identifie la matrice POM et une quasi-constance de  $F(C2)$  indique une atomisation quasi-complète au sein de plasma suivi de recombinaisons des atomes de carbone dans la zone frontale du plasma, confondant par conséquent le Polyéthylène.
- Une corrélation temporelle entre  $F(C2)$  et  $F(CN)$  permet d'identifier le PS où la population de  $CN$  semble suivre le mécanisme de formation 5.3. A l'inverse, une diminution régulière de  $F(CN)$  alors même que la molécule de  $C2$  n'est pas (ou très peu) formée au sein de plasma met en évidence des processus de formation de  $CN$  ne faisant pas appel au  $C2$ , ce qui est un marqueur du POM ne possédant pas de liaisons  $CC$ .

Nous venons donc de voir que le facteur de forme  $F$  défini précédemment permet, en l'appliquant aux populations de  $CN$  et  $C2$ , de distinguer des polymères présentant des structures internes diverses, plus spécifiquement des liaisons  $CC$  de natures différentes. Si cela témoigne de la pertinence du choix de critère comme outil de discrimination, nous devons à présent évaluer son comportement en présence de deux matrices exhibant le même type de liaison  $CC$ , ce qui va être développé dans la suite de ce rapport.

## **5.3 Evaluation du facteur de forme $F$ pour la discrimination de polymères ayant le même type de liaison $CC$**

### **5.3.1 Une rapide comparaison PE/PA**

Ces deux polymères ont dans leur chaîne principale un point commun, la présence d'une liaison carbone-carbone simple. Mais comme le montre le tableau 4.3, leurs structures sont fondamentalement différentes avec notamment de l'azote et de l'oxygène au sein de la matrice

de PA. Le tableau 5.2 rassemble les liaisons présentes dans les deux matrices et leurs énergies de liaison associées. En particulier l'existence d'une liaison double CO d'énergie de liaison supérieure à l'énergie des photons à 266 nm fait que nous pouvons nous attendre à priori à observer une différence dans l'évolution spatio-temporelle des molécules.

Polymère	Liaison dans la chaîne principale	Energie de liaison (eV)
PE	C-C	3,6
	C-H	4,3
PA	C-C	3,6
	C=O	7,6
	C-H	4,3
	C-N	3
	N-H	4

Tableau 5. 2 Présentation des liaisons présentes au sein des chaînes principales de PE et PA avec les énergies de liaison associées

Comme dans la partie 5.2.1, nous avons enregistré des spectres LIBS pour les deux échantillons suivant le même protocole afin de mesurer l'évolution de la température du plasma pour les deux polymères (figure 5.7).

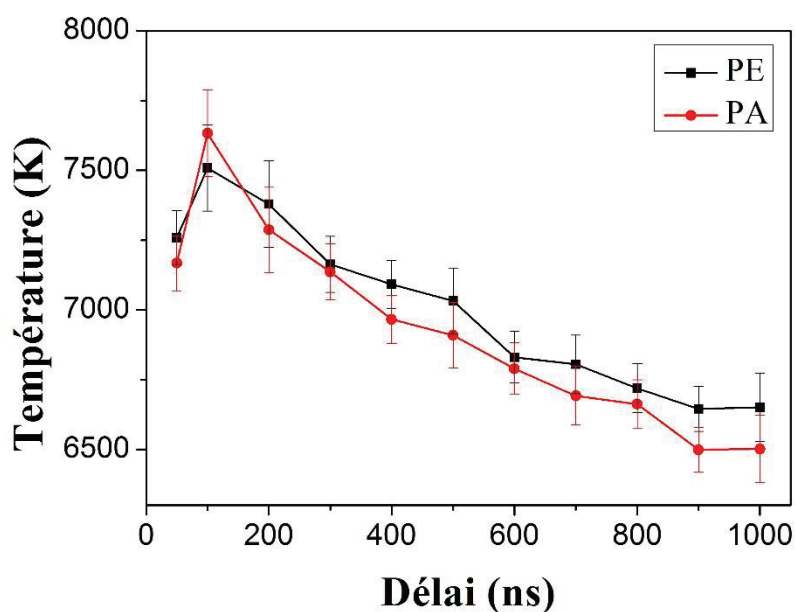


Figure 5.7 Evolution temporelle de la température moléculaire au sein du plasma pour les échantillons de PE et PA.

Il en ressort également qu'aucune différence notable n'apparaît dans les profils temporels de la température moléculaire, ce qui nous conforte dans l'idée que les disparités de localisation spatiale entre échantillons ne sont pas dues, tout du moins de façon essentielle, à des effets de température.

### 5.3.2 Mise en difficulté du facteur de forme renforçant le lien entre évolution spatio-temporelle et type de liaison CC

Nous allons donc à ce moment-là de l'étude procéder à la même analyse d'identification qu'au paragraphe 5.2 avec cette fois-ci pour but de tester la capacité du facteur de forme à discriminer deux échantillons ayant le même type de liaison CC. La figure 5.8 affiche les images enregistrées pour trois délais, 50, 150 et 300 ns ainsi que les intensités associées aux espèces.

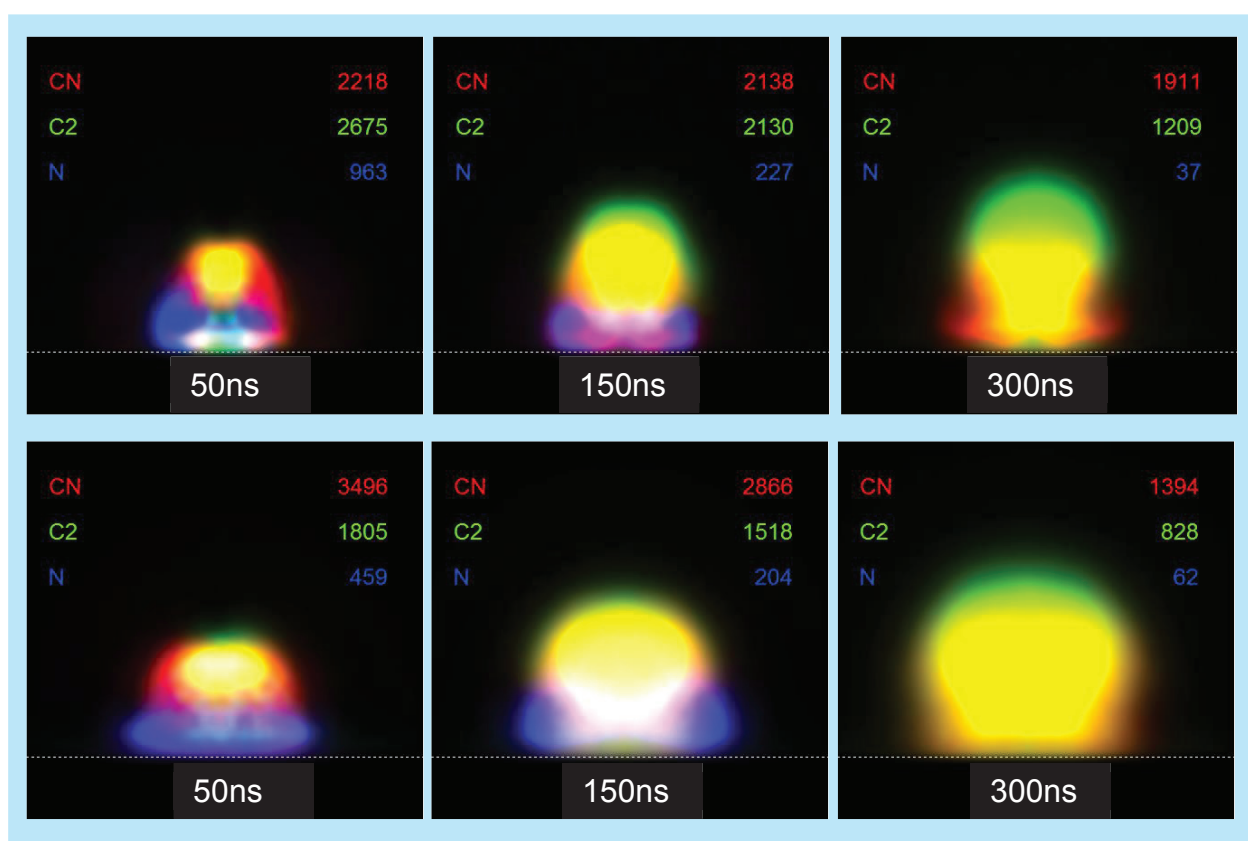


Figure 5.8 Evolution spatio-temporelle de N, C2 et CN dans les échantillons de PE (ligne du haut) et de PA (ligne du bas)

Il apparait plus difficile de noter des différences de localisation spatiale que dans le cas de liaisons CC variées. En particulier les répartitions spatio-temporelles des espèces à 50 ns sont identiques avec notamment la population de C2 située sur la zone frontale du plasma et entourée par la population de CN, l'azote étant confiné près de la surface. Les molécules évoluent ensuite suivant le même schéma, bien qu'il soit possible de noter que l'ensemble du plasma du PE soit plus allongé dans la direction Z que celui du PA. La présence de la liaison C=O ne semble alors n'avoir qu'une influence mineure, deux explications étant possible pour cela : soit le faible nombre de liaisons C=O comparé aux liaisons C-C dans la matrice du PA 6-6 ne suffit pas à perturber les mécanismes de formation de C2 et CN, (des expériences d'imagerie de CO et/ou O pourraient s'avérer utile), ou bien la liaison C=O est brisée par absorptions multiphotoniques, absorption à deux photons en l'occurrence ici. *Baudelet et al* suggèrent par ailleurs dans [241] que le CN dans le cas d'une ablation UV à faible fluence d'un échantillon de nylon (du PA donc) provient principalement de l'arrachage de la liaison CN native, bien qu'à une énergie de 5mJ comme la notre, la formation de CN par recombinaison ne semble pas négligeable.

La figure 5.9 affiche l'évolution du facteur de forme pour les échantillons de PE et PA jusqu'à 1000 ns et confirme les premières impressions : l'évolution spatio-temporelle des populations de C2 et CN ne peut pas dans ce cas être discriminante.

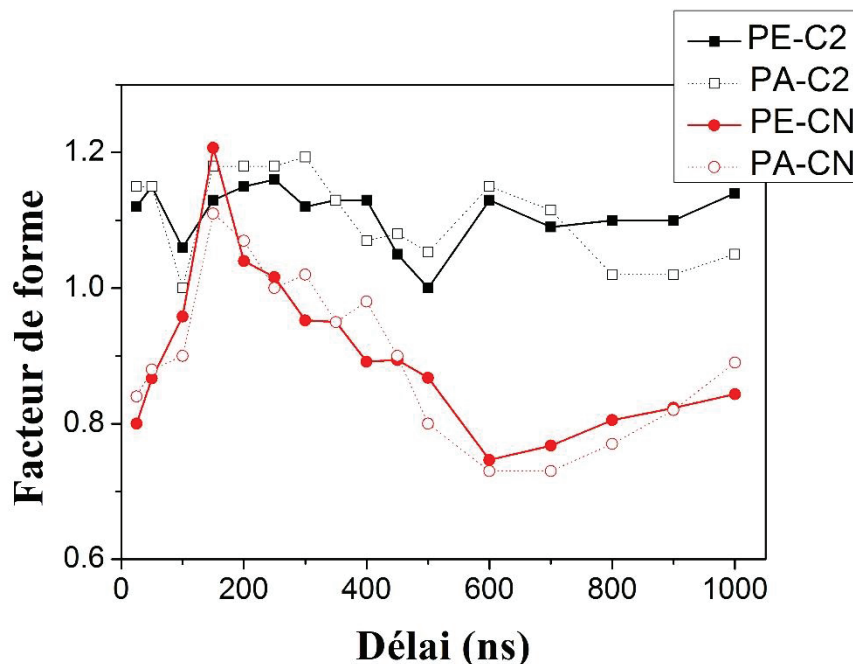


Figure 5.9 Evolution temporelle de F(C2) et F(CN) pour les échantillons de PE et PA

En effet, on constate une parfaite similitude dans les profils de F(C2) et F(CN) dans les deux échantillons. F(C2) oscille autour de 1,1 et F(CN) traverse deux phases, avant et après 200ns.

On peut proposer les interprétations suivantes :

- Au sein du PE avant 200 ns le mécanisme de formation de CN semble ne pas être celui de la réaction 5.3. En effet, l'intensité de CN relevée sur les images augmente alors même que celle du C2 reste constante, suggérant ainsi que CN se forme par recombinaison entre du carbone atomique et l'azote, comme les réactions 5.4 et 5.5. En revanche l'interaction entre les molécules de C2 et l'azote semble se produire après 150-200 ns car on observe alors une chute importante de l'intensité de C2. Cela est d'ailleurs consistant avec la constante de temps de la réaction de 5.3 qui est d'une à plusieurs centaines de nanosecondes. La figure 5.9 indique que cette formation se ferait dans un premier temps préférentiellement selon l'axe Z avant d'évoluer vers la périphérie du plasma.
- Dans le PA, le même comportement temporel de  $F(C_2)$  et  $F(CN)$  amène à considérer dans un premier temps que les mécanismes de réactions moléculaires sont les mêmes. Pour autant, les travaux de *Baudelet et al* couplées à l'observation de la baisse continue de l'intensité du CN enseigne plutôt que le CN provient de liaisons natives. On peut donc émettre l'hypothèse que le CN natif est dans un premier temps éjecté principalement selon l'axe Z, pouvant être la conséquence d'une force de réaction à l'impulsion laser dirigée selon le même axe puis évolue ensuite de façon préférentielle vers la périphérie du plasma. Les molécules de CN provenant de recombinaisons du C2 dans le PA évoluent quant à elles de la même façon qu'au sein du plasma induit sur PE.
- La présence de liaisons différentes entre les échantillons de PE et PA ne semble pas avoir d'influence sur la répartition spatio-temporelle des molécules, en témoigne parfaitement la figure 5.9. Cela vient accréditer le fait que cette répartition géographique dépend essentiellement de la nature de liaison CC. En outre, la troisième phase d'évolution de CN dans les deux échantillons est encore à ce jour non élucidée, mais se situe dans une zone temporelle qui est moins pertinente dans le cadre de notre étude, ce qui par conséquent ne modifie pas les résultats d'identification proposés tout le long de ce rapport.



Il apparaît au final que l'incapacité du facteur de forme F à discriminer les échantillons de PE et PA est en fait une conséquence logique de l'hypothèse initiale proposée selon laquelle l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires dépend principalement du type de liaisons CC. Ainsi les résultats des figures 5.8 et 5.9 apportent un élément supplémentaire pour confirmer cette hypothèse : le facteur de forme F, discriminant les échantillons présentant des liaisons CC de nature différente, ne peut pas dans sa définition actuelle séparer un Polyéthylène d'un Polyamide. Néanmoins, il semble que la différence de matrice joue un rôle important sur l'intensité d'émission des molécules, et nous allons donc à présent essayer d'utiliser cela afin de discriminer les deux échantillons de PE et PA.

### 5.3.3 Une discrimination possible en considérant la seconde information de l'image : l'intensité de l'émission.

Nous avons donc considéré la seconde information présente sur les images, l'intensité des pixels. Pour cela, un seuil de 90% a été appliqué aux images dans le but d'éliminer les pixels dont l'intensité est inférieure à 10 % de l'intensité maximale détectée et donc de lisser le contour de la population moléculaire et ne pas prendre en compte d'éventuels reliquats. L'intensité affichée sur les images représente donc la somme des valeurs des pixels restant après seuillage d'une population donnée, divisé par le nombre de pixels éclairés par ladite population, pour effectuer une pondération et tenir compte de la disparité spatiale de l'émission. Plusieurs travaux[119], [139] ont mis en avant l'intérêt d'étudier des rapports de raies moléculaires dans le but de discriminer des échantillons. La figure 5.10 montre les rapports d'intensité C2/CN et N/CN appliqués aux deux échantillons de PE et PA.

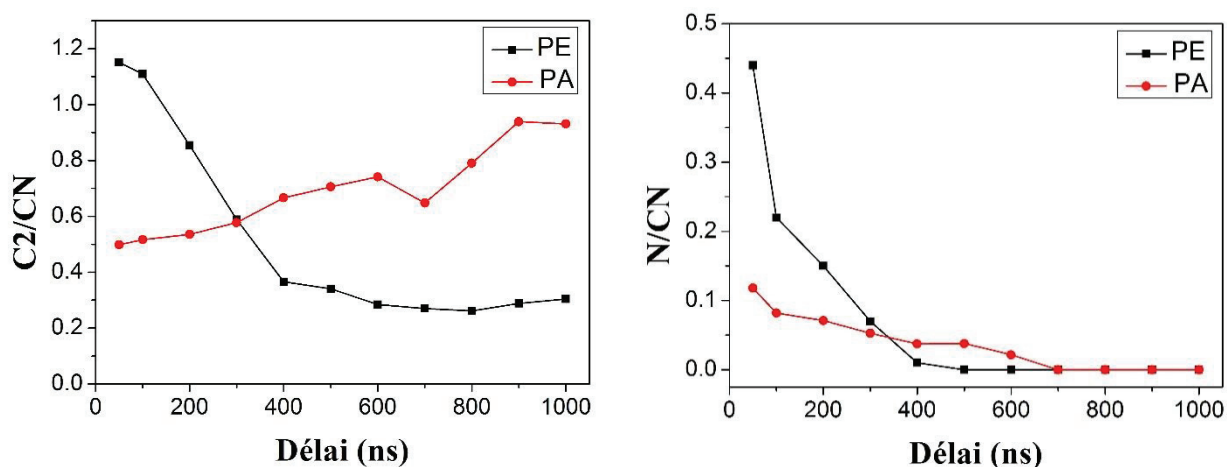


Figure 5.10 Rapports d'intensités C2/CN et N/CN relevés sur les images après seuillage de 90% sur les pixels

La figure 5.10 révèle que les différents mécanismes de formation moléculaire ayant lieu au sein des plasmas induits sur PE et PA, s'ils n'ont pas d'influence sur la répartition spatio-temporelle des espèces, ont au contraire un effet majeur sur les intensités d'émission de ces dernières. De manière attendue, le rapport C2/CN dans le PE connaît une décroissance rapide entre 100 et 400ns, confirmant que le processus de formation 5.3 s'opère. La stabilisation de ce rapport par la suite peut indiquer que le CN se forme selon d'autres processus, compensant la formation de C2 par recombinaisons. A l'inverse ce rapport connaît une constante augmentation dans le PA, signifiant que le CN ne se forme pas ou que sa formation à partir du C2 reste marginale au regard de la décroissance temporelle du CN natif, provoquant ainsi la hausse du rapport C2/CN. L'analyse du rapport N/CN se doit, dans le cas de notre étude, d'être plus prudente. En effet les paramètres temporels d'acquisition de la caméra, en particulier une porte de 50 ns pour les images, font qu'il est plus difficile de détecter l'azote qui, nous le savons, a une décroissance rapide. C'est pourquoi le lien entre l'évolution de ce rapport et les mécanismes de formation moléculaire paraît plus délicat à établir. Il n'en reste pas moins que du point de vue analytique, ce rapport nous permet d'identifier deux comportements disparates, et par conséquent de discriminer les matrices.

Pour résumer, nous venons de confirmer que l'évolution spatio-temporelle est principalement corrélée à la nature de la liaison CC. En effet, le facteur de forme, paramètre analytique traduisant le comportement spatial des populations moléculaires, nous a permis d'identifier les matrices de POM, PE et PS, 3 matrices présentant des liaisons CC de divers types. Il nous a cependant été impossible de discriminer à l'aide de ce facteur de forme les deux échantillons de PE et PA possédant dans leur matrice le même type de liaison carbone-carbone. Toutefois, les autres liaisons présentes au sein de la matrice PA semblent avoir un effet important sur l'intensité d'émission associée aux molécules, ce qui se confirme en étudiant des rapports de raies liés à ces espèces moléculaires. Ceci met donc en lumière le rôle de la seconde information que l'imagerie des molécules nous apporte, à savoir l'intensité. Cette information, de par sa sensibilité supérieure aux différences de composition élémentaire des matrices que le facteur de forme, nous permet de compléter la discrimination des 4 types de matrices polymères étudiés jusqu'alors.

Il reste alors à répondre à une question essentielle si l'on souhaite que cette technique d'analyse par imagerie spectroscopique différentielle ne reste pas seulement une technique de laboratoire, mais puisse être appliquée au monde industriel, et plus précisément pour le tri des déchets

plastiques. En effet, il nous faut savoir si la discrimination des polymères par l'imagerie est transposable à des échantillons plastiques, autrement dit des échantillons auxquels des charges ont été ajoutées. Quelle est la sensibilité de cette technique aux effets de matrices liés à la présence de charge ?

## ***CHAPITRE 6.***

### ***Généralisation de la méthode aux plastiques : influence des charges sur le facteur de forme***

Ce chapitre a une vocation plus applicative que le précédent ayant mis en lumière une corrélation entre l'évolution spatio-temporelle des populations de C2 et CN et la nature des liaisons carbone-carbone au sein de la matrice polymère étudiée. Cette relation nous permettant d'identifier les échantillons que nous avons analysés, nous allons dans ce chapitre nous concentrer sur l'application de cette méthode d'identification à des échantillons plastiques, élaborés par le CRITT Matériaux Alsace, et dont la composition se rapproche de celles des plastiques réels trouvés dans le commerce. Pour cela, nous ajouterons aux matrices polymères de 2 types (PE et PS), deux additifs couramment employés dans l'industrie du plastique, le graphite et le titane.

Dans un premier temps, nous évaluerons l'effet de ces charges en réalisant la même étude que dans la partie 5.2 pour des matrices PE et PS, tout d'abord en considérant 3 échantillons d'une même matrice PE : un vierge et deux où seront ajoutés respectivement 1% de titane et 1% de graphite. Nous examinerons ensuite le cas d'un échantillon de Polyéthylène auquel sera ajouté 20% de graphite afin de rapprocher sa proportion massique de carbone dans la matrice (86%) de celle d'un échantillon vierge de PS (92%) et avec lequel une étude comparative par imagerie sera menée.

## 6.1 Influence du titane et du graphite sur l'identification d'une matrice Polyéthylène

### 6.1.1 Ajout de charges dans une matrice polymère

#### Les additifs communs dans les plastiques

Un polymère dans sa forme d'origine ne remplit pas toutes les conditions nécessaires à ses futures applications. C'est pourquoi des additifs sont ajoutés à la matrice pour créer ou amplifier certaines caractéristiques, dont l'efficacité dépendra du genre et de la quantité de l'additif en question. Parmi ces derniers on peut citer :

- Les charges, dont il sera question dans la suite de ce rapport, qui peuvent être minérales, organiques, ou métalliques. Le polymère rendu plus rigide verra par exemple sa résistance mécanique accrue ou sa conductivité électrique augmentée.
- Les plastifiants, au contraire, rendent le plastique plus souple et flexible, ce qui en simplifie souvent l'utilisation et donc en font des plastiques polyvalents.
- Les stabilisants, comme le nom l'indique, consolident les propriétés notamment chimiques du plastique en les protégeant par exemple des dégradations du rayonnement UV ou de l'oxydation.
- Les colorants permettent de rendre les plastiques plus esthétiquement intégrables, les polymères étant incolores intrinsèquement. Cela peut notamment servir en cas de besoin de rendre un objet plastique particulièrement visible pour des questions de sécurité.
- Les lubrifiants, dont le rôle est dans un premier temps de faciliter l'élaboration de certains plastiques en empêchant qu'ils ne collent aux machines (par exemple d'extrusion), mais également de rendre la surface du plastique plus lisse et moins adhérente

- Les ignifugeants ou retardateurs de flammes, qui lors d'un incendie, se vaporisent et créent autour du plastique une couche de gaz isolant ce dernier des flammes et retardant de cette façon la combustion du plastique. Ceux-ci sont cependant pour la plupart des éléments polluants qui posent problème lors du tri des déchets des plastiques.

### **L'ajout des charges de graphite et titane**

Comme nous venons de le voir, une charge est une substance inerte (minérale, organique ou métallique) dont l'ajout permet de modifier les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques d'un plastique. Mais il peut aussi de façon plus prosaïque servir à réduire les coûts de production des plastiques, c'est notamment le cas du  $\text{CaCO}_3$  dont l'ajout en grande quantité permet de diminuer la proportion massique de la matrice organique d'un polymère relativement coûteux.

Concentrons-nous à présent sur le graphite et le titane. Le premier, se présentant souvent sous forme de poudre, est ajouté aux matrices polymères pour plusieurs raisons. A faible quantité (en général inférieure à quelques %), il sert principalement à hausser la résistance mécanique du plastique, notamment en compression. A plus haute concentration (supérieure à 10%), il peut être utilisé pour accroître la conductivité électrique du plastique ou peut même rendre la surface du plastique hydrophobe[242].

Le titane peut également servir à rendre le plastique plus conducteur, il est d'ailleurs bien plus souvent utilisé que le graphite en ce sens. Les plastiques peuvent aussi profiter de la forte capacité absorbante du titane au regard du rayonnement UV comme revêtement de protection. L'ajout de titane n'a pas d'effet sur la couleur du plastique, au contraire du graphite qui donne une teinte grise à noire suivant la quantité ajoutée.

### **Le processus d'ajout : le malaxage**

Les échantillons chargés en titane et graphite ont été, comme les échantillons polymères vierges, élaborés au sein du CRITT Matériaux Alsace suivant la méthode suivante. Après avoir pesé les masses nécessaires de polymère et de charge se présentant respectivement sous forme de granules et de poudre, la matrice polymère est injectée dans la chambre d'un malaxeur, de type Polydrive Haacke. Le polymère est alors chauffé durant 5 minutes à sa température de fusion, lui permettant de fondre entièrement. La poudre de graphite ou de  $\text{TiO}_2$  est ensuite

incorporée au moyen d'une trémie dans la chambre de malaxage et laissée 10 à 15 minutes, le temps de s'homogénéiser avec la matrice polymère. Le mélange est enfin récupéré en ouvrant la chambre du malaxeur puis, après avoir refroidi, est introduit dans une presse chauffante. Il y est maintenu à l'aide d'une entretoise puis pressé tout en étant chauffé. On obtient alors une plaque d'épaisseur variable, dépendant du choix de la position de l'entretoise (typiquement dans notre cas environ 1cm).

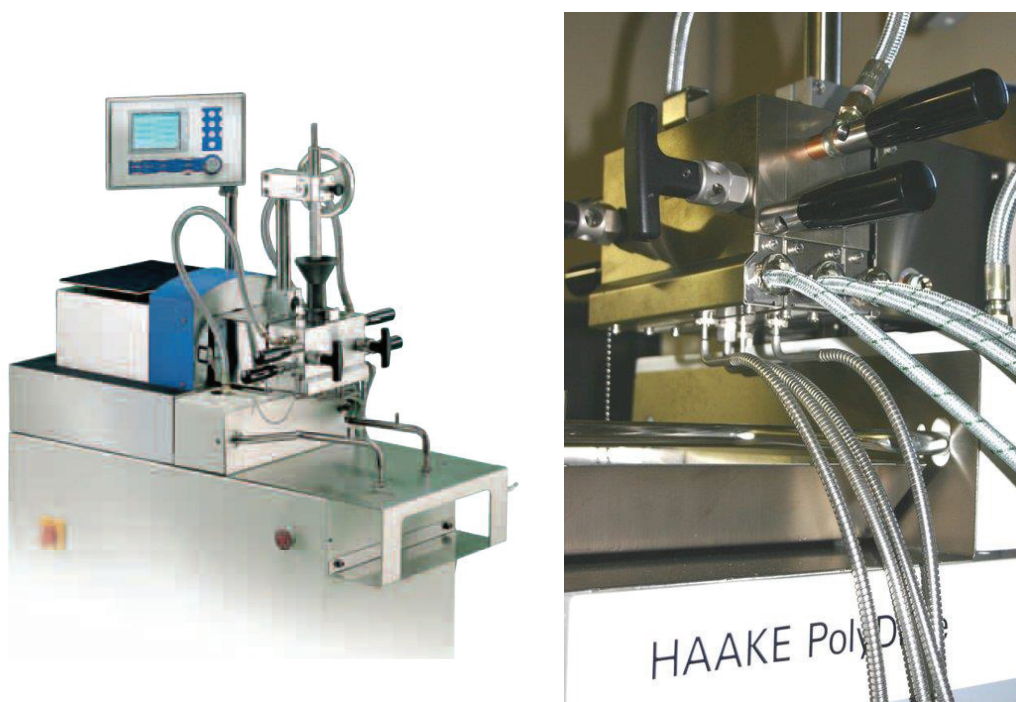


Figure 6.1 : photos d'un malaxeur Polydrive Haake. L'image de droite, tirée du site internet du CRIIT Matériaux Alsace, est un zoom de la chambre de malaxage.

### 6.1.2 Observation de l'influence des charges sur l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires d'intérêts

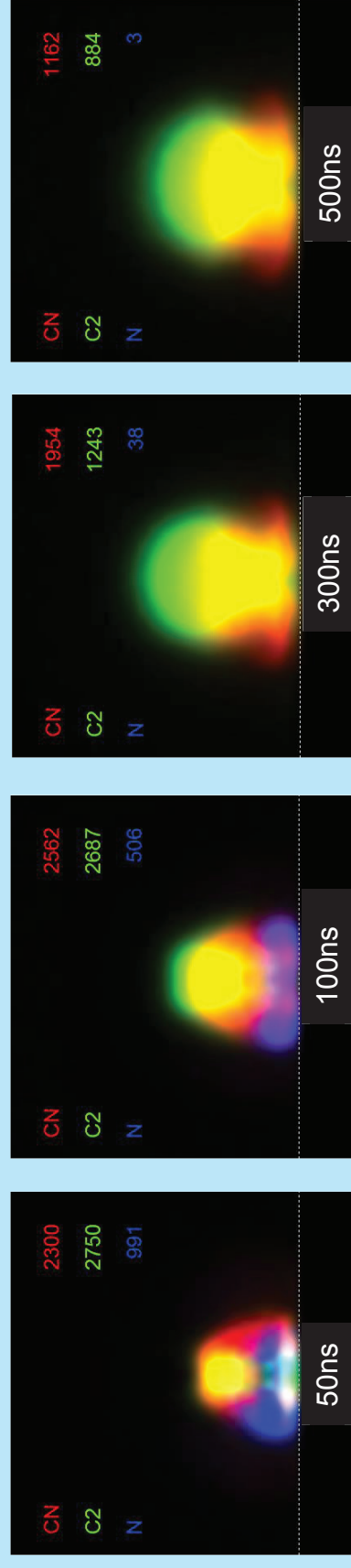
#### Examen de l'imagerie des molécules

Pour cette étude, nous avons ajouté 1% de titane et 1% de graphite à deux échantillons distincts de PE. Le même protocole qu'en 5.1.2 a été suivi pour imager les populations de CN et C2 sur ces deux plastiques, qui en résumé consiste en une série cinétique d'images de 50 ns à 500 ns par pas de 50 ns et de 500 ns à 1000 ns chaque 100 ns avec des portes respectives de 50 et 100 ns. Chaque image est une accumulation de 50 tirs laser à 5 mJ répartis sur 5 sites (10 tirs par site). Les séries d'images des deux échantillons ont ensuite été comparées avec celle provenant d'un troisième échantillon de Polyéthylène, vierge celui-ci. La figure 6.2 illustre cette comparaison pour 4 délais jusqu'à 500 ns.

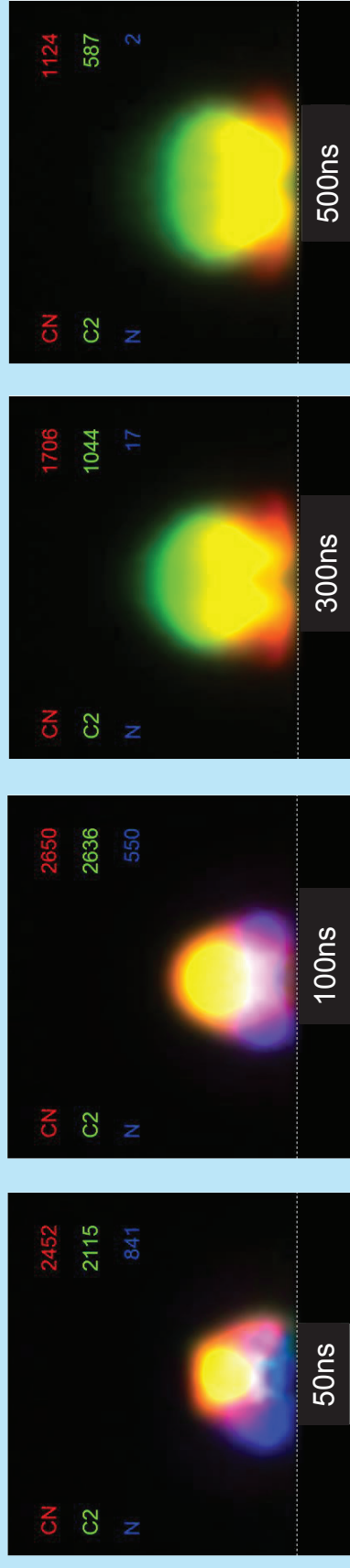
Il en ressort une importante similarité entre les images provenant des différents échantillons. En particulier, la population de C2 se situe toujours sur la zone supérieure du plasma et évolue par la suite dans les deux directions X et Z pour acquérir une forme géométrique évasée. Celle de CN évolue temporellement très peu selon l'axe Z et fini dans les trois cas par présenter une forme allongée selon l'axe X, dans une position générale plus proche de la surface que le C2. L'azote quant à lui reste proche de la surface et disparaît relativement rapidement. Si des différences visuelles peuvent apparaître, notamment dans le contour de la population de C2, l'information importante est que la répartition spatiale des espèces les unes par rapport aux autres ne semble pas affectée par la présence de charge au sein de la matrice. Toutefois, nous pouvons remarquer des disparités plus importantes si l'on considère les intensités d'émission des molécules, et notamment pour l'échantillon de PE chargé en titane, dont les intensités sont drastiquement diminuées. Si cela fait penser assez immédiatement à la capacité d'absorption du rayonnement UV du titane mentionnée plus haut, nous discuterons plus en détail cet aspect un peu plus loin dans cette partie du rapport. Nous allons dans un premier temps tenter de confirmer ces ressemblances visuelles par l'étude de l'évolution temporelle du facteur de forme des espèces moléculaires.



PE vierge



PE + 1% C



PE + 1% Ti

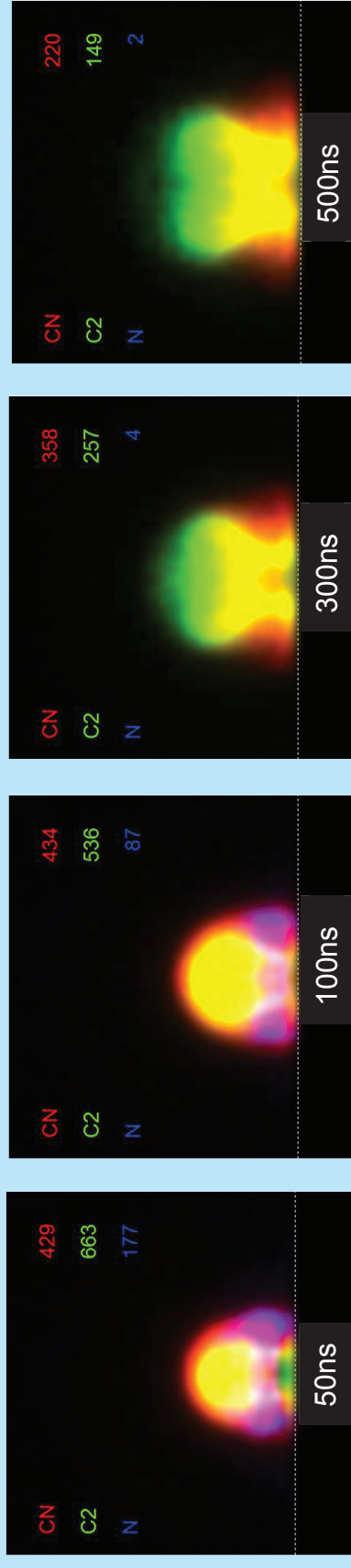


Figure 6.2 Evolution spatio-temporelle de C2, CN et N dans des échantillons de PE vierge, chargé avec 1% de graphite et chargé avec 1% de titane

### Etude du facteur de forme

Afin de confirmer les impressions laissées par les images, nous avons tracé l'évolution du facteur de forme  $F(C2)$  et  $F(CN)$  pour les trois échantillons, ce que l'on peut retrouver sur la figure 6.3. Et si l'observation des images laissait à penser que la présence des charges de titane et de graphite n'a pas, ou très peu, d'influence sur l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires, ceci est clairement confirmé par les fortes analogies des comportements de  $F(C2)$  et  $F(CN)$  entre les échantillons.

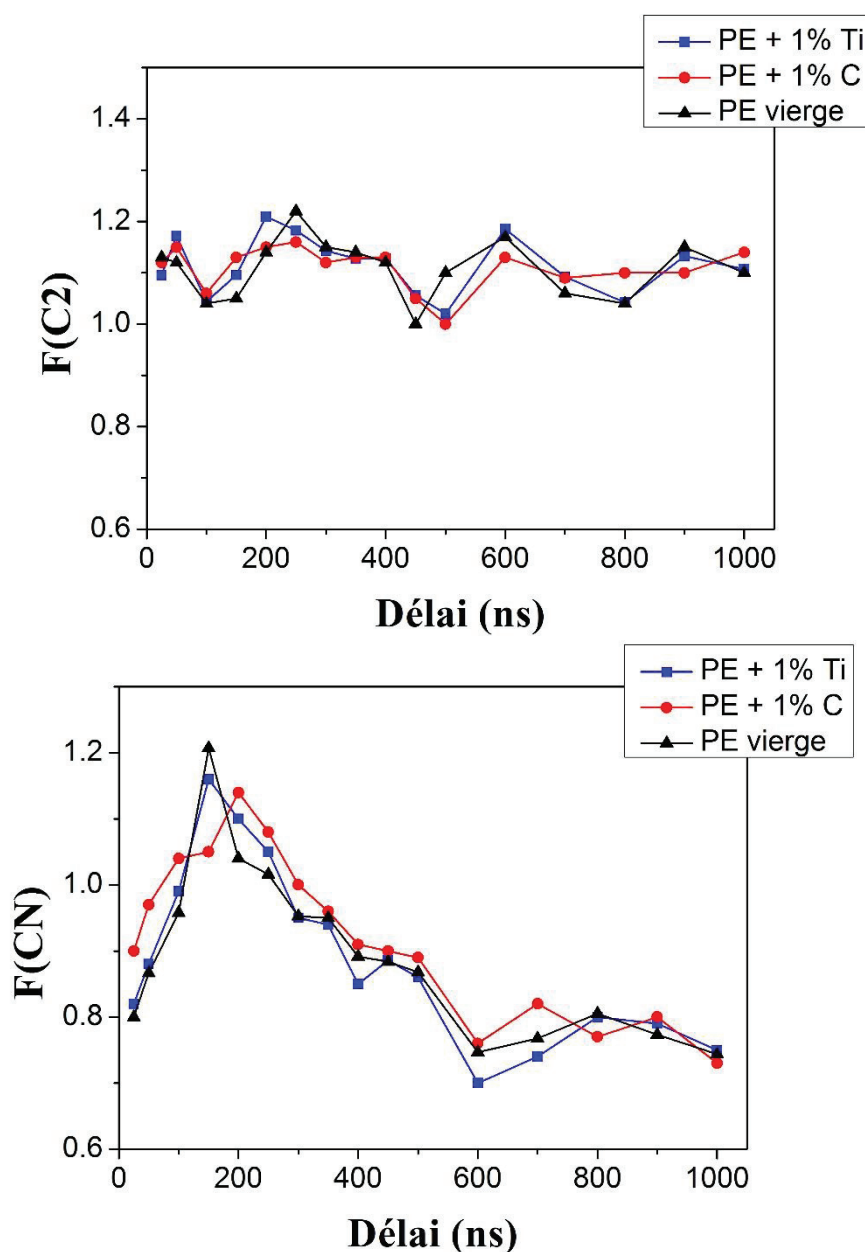


Figure 6.3 Evolution temporelle des facteurs de forme  $F(C2)$  et  $F(CN)$  pour les trois échantillons considérés : PE vierge, PE + 1% de titane et PE + 1% de graphite

Ainsi, quel que soit le type de charge considéré, graphite ou titane, nous constatons une variation analogue de  $F(C_2)$  entre 1 et 1,2 pour les trois échantillons, signifiant que la population de  $C_2$  évolue spatialement assez équitablement entre les deux directions X et Z et maintenant une géométrie légèrement allongée selon l'axe Z. On peut alors raisonnablement penser que les charges présentes dans la matrice ne modifient pas l'interaction laser-liaison CC et par suite la formation des molécules de  $C_2$ , et que les processus d'ablation de la matrice et la charge sont indépendants. L'observation de  $F(CN)$  amène à la même déduction si l'on considère que la population de CN adopte le même comportement dans les trois échantillons : une phase précoce de formation par recombinaisons qui s'effectue préférentiellement selon l'axe Z avant 200ns puis une évolution vers la périphérie suivant l'axe X.

Nous pouvons donc conclure de cette étude que les charges de titane et de graphite, dans une concentration de 1% (proportion cohérente au regard des plastiques « réels »), n'influent pas sur la répartition spatio-temporelle des espèces moléculaires  $C_2$  et CN et que par conséquent, l'identification d'une même matrice polymère est réalisable par imagerie malgré la présence de ces charges. Nous allons à présent traiter de l'intensité d'émission de  $C_2$  et CN pour essayer de comprendre pourquoi l'ablation des charges ne paraît pas liée à l'ablation de la matrice.

### **Intensité de l'émission des molécules en présence de charges**

Les images aux courts délais montrent que les intensités de  $C_2$  et CN dans le polymère chargé en titane sont réduites de façon considérable. Nous avons donc dans un premier temps réalisé des observations en imagerie sur 5 échantillons de PE dont les charges en titane (et par la suite en graphite) sont les suivantes : 1%, 0.1%, 0.01%, 0.001% et un échantillon vierge. Les images ont été prises toutes les 50 ns entre 50 et 1500 ns avec une porte de 50 ns. Les intensités de  $C_2$  et CN ont ensuite été relevées et sont affichées sur la figure 6.4 ci-dessous. Cette figure confirme l'hypothèse que le titane a pour effet au sein de la matrice d'absorber une partie importante de l'irradiance du laser. En effet l'intensité de  $C_2$  et CN dans les échantillons chargés en titane varie de la même façon au cours du temps qu'au sein de l'échantillon vierge avec cependant un abaissement significatif de l'intensité de l'émission.

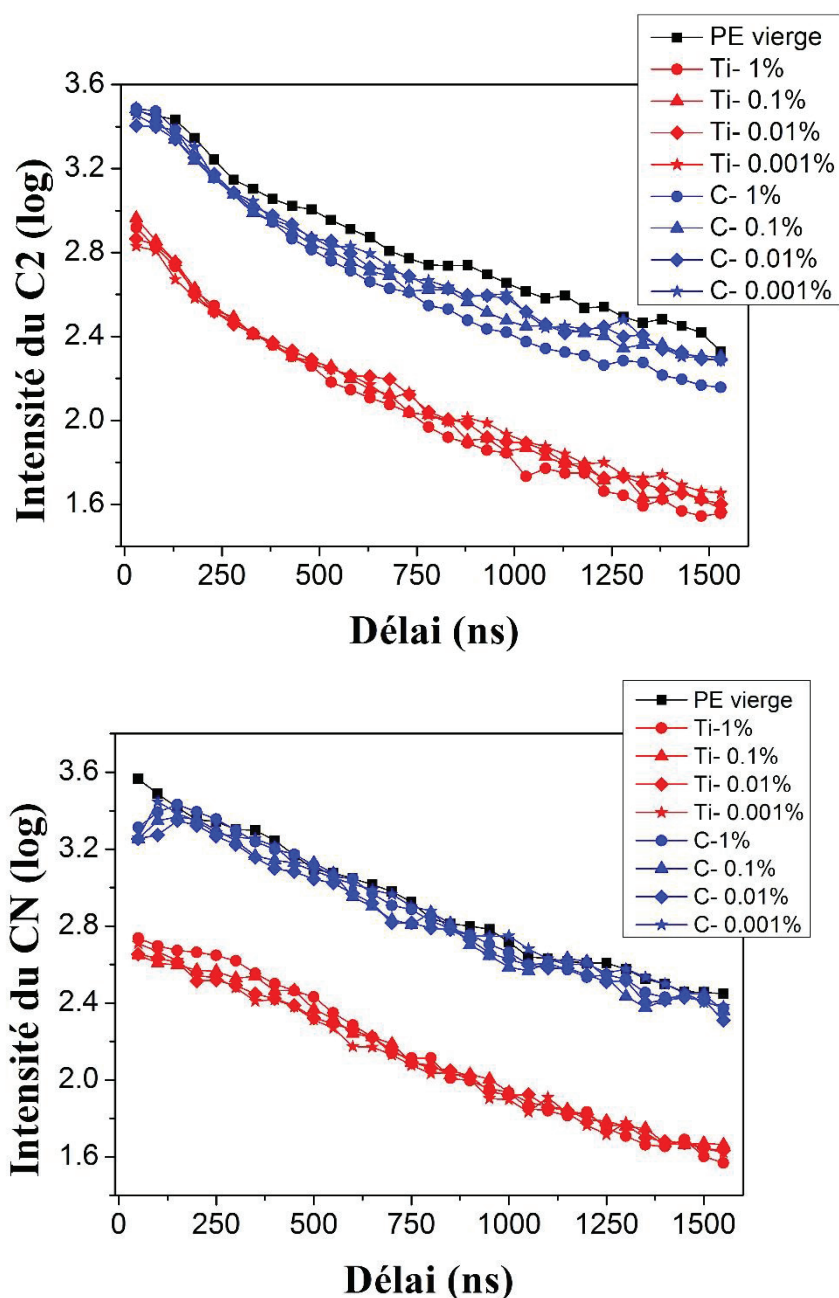


Figure 6.4 Evolution temporelle des intensités associées aux espèces C2 et CN dans les échantillons chargés en titane et graphite. Les intensités sont représentées en échelle log pour plus de lisibilité.

La figure 6.5, représentant le profil de deux cratères, l'un provenant de l'échantillon de PE vierge, l'autre de celui possédant 1% de titane, vient appuyer ces dires. Ces profils ont été obtenus en utilisant l'instrument MEEP de la société IVEA, qui permet grâce à son microscope une reconstruction en profondeur du cratère avec une résolution dans notre cas de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

Si le laser semble avoir une distance de pénétration à l'intérieur de l'échantillon similaire dans les deux cas (189  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon vierge, 191  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon chargé), on note que le cratère sur l'échantillon chargé est beaucoup moins large, la pénétration sur les périphéries du cratère étant moins importante. Ceci a donc pour conséquence de libérer un volume de masse

ablatée inférieure dans le cas du polymère chargé en titane et donc de fournir au plasma une quantité de carbone disponible plus faible.

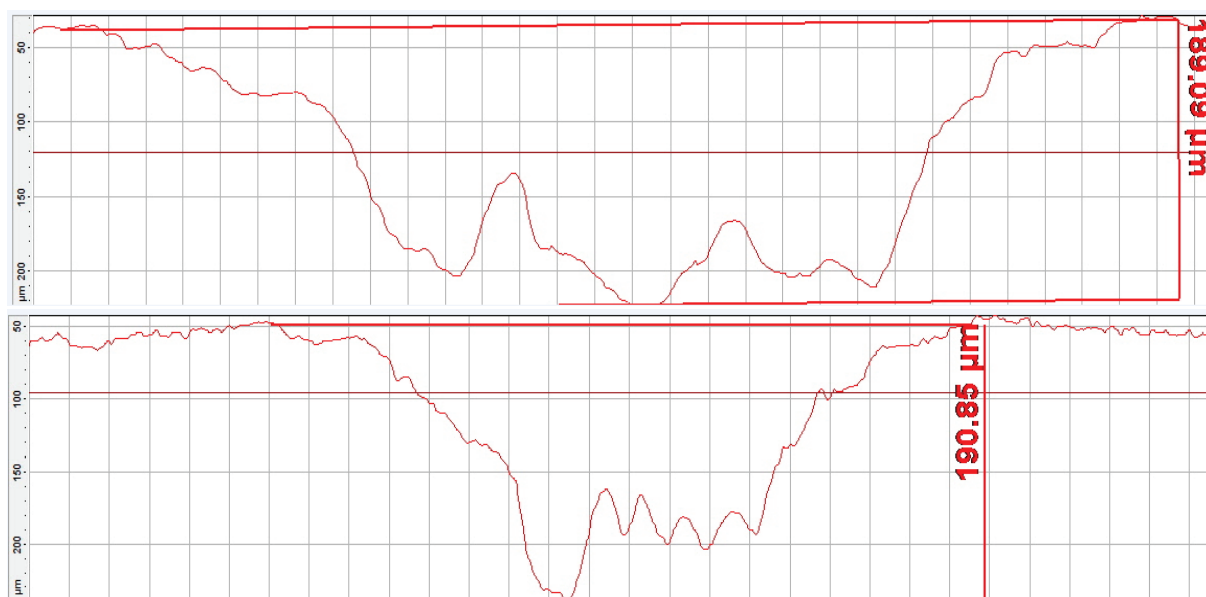


Figure 6.5 Profil en profondeur de deux cratères provenant d'un échantillon de PE vierge (profil du haut) et d'un échantillon de PE + 1% de titane (profil du bas)

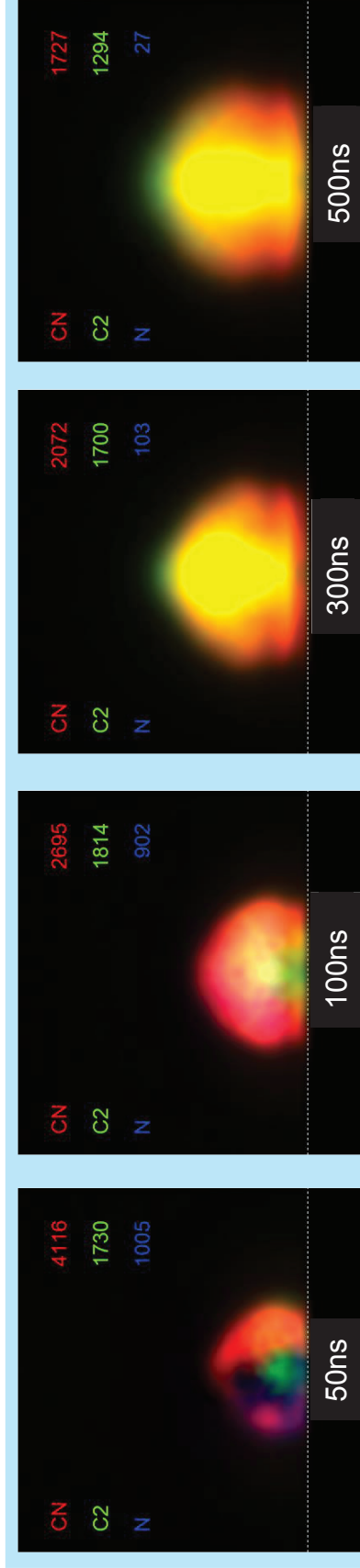
L'ajout du carbone semble avoir un effet beaucoup plus limité sur les intensités de C2 et CN. Nous pouvons toutefois noter qu'à 50 ns l'intensité de CN est supérieure dans l'échantillon chargé, mais inférieure en ce qui concerne le C2. Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : le graphite ajouté remplace massivement du carbone de la matrice, ainsi le taux de liaisons CC natives est plus faible, menant à une intensité du C2 et CN globalement inférieure. Cependant le carbone provenant du graphite compense légèrement cela en se recombinant à l'azote ou à d'autres atomes de carbone. Pour résumer, cette étude de l'intensité de l'émission des molécules tend à confirmer que le processus d'ablation des charges est indépendant de celui de la matrice. C'est pourquoi, si ces charges ont un effet plus ou moins important sur l'intensité des molécules, notamment dû aux recombinaisons de l'apport de matière supplémentaire avec l'atmosphère pour le graphite ou à la propriété absorbante du titane, elles n'influent pas sur la répartition spatio-temporelle de ces mêmes molécules qui est directement liée à la nature des liaisons CC natives de la matrice.

A présent et pour conclure le travail mené dans cette partie 6.2.1, les cas du Polystyrène et du Polyoxyméthylène sont donnés respectivement en figure 6.6 et 6.7. Ces images montrent que nous pouvons tirer les mêmes conclusions que précédemment, à savoir que les charges de graphite et de titane, bien qu'affectant l'intensité d'émission des molécules, ne modifient pas l'évolution

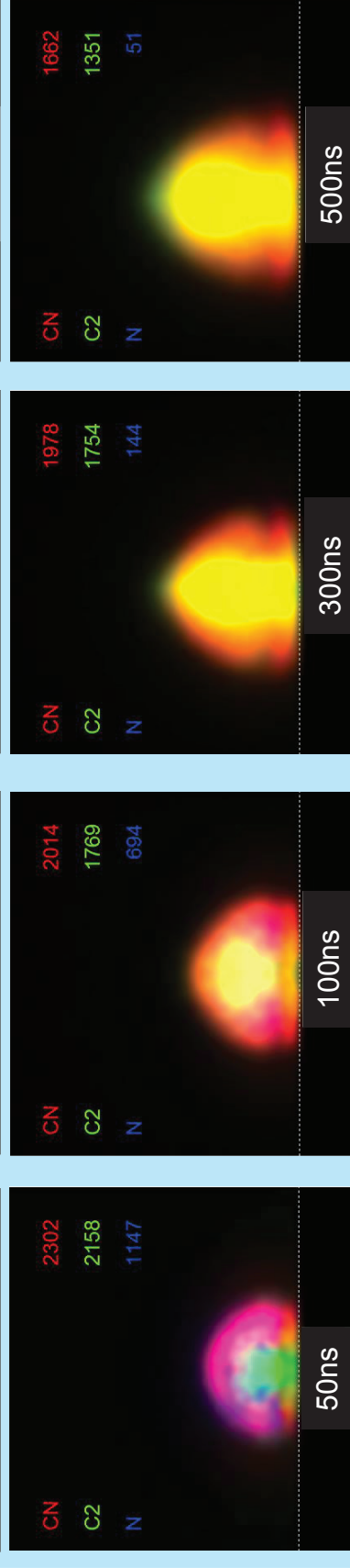
spatio-temporelle de celles-ci et qu'en conséquence il est possible d'identifier les matrices de PE, PS et POM malgré la présence de charge. Or, si nous sommes capables d'identifier une même matrice parmi des échantillons chargés et vierges, nous pouvons en déduire logiquement qu'il nous est également possible d'identifier des matrices différentes possédant ces mêmes charges, par exemple séparer un PE avec 1% de titane d'un PS ou d'un POM avec 1% de graphite.

Néanmoins, dans le but de pousser un peu plus loin cette étude, nous allons dans la partie suivante tenter d'identifier un échantillon de Polyéthylène au sein duquel sera ajouté 20% de graphite. Cette quantité importante aura pour conséquence de porter la proportion de carbone dans le PE à un niveau plus proche de celui d'un PS vierge. Il sera alors intéressant de voir s'il est toujours possible de différencier ces deux échantillons et de faire un comparatif avec l'analyse LIBS, dont on connaît la grande sensibilité à l'effet de matrice.

PS vierge



PS + 1% C



PS + 1% Ti

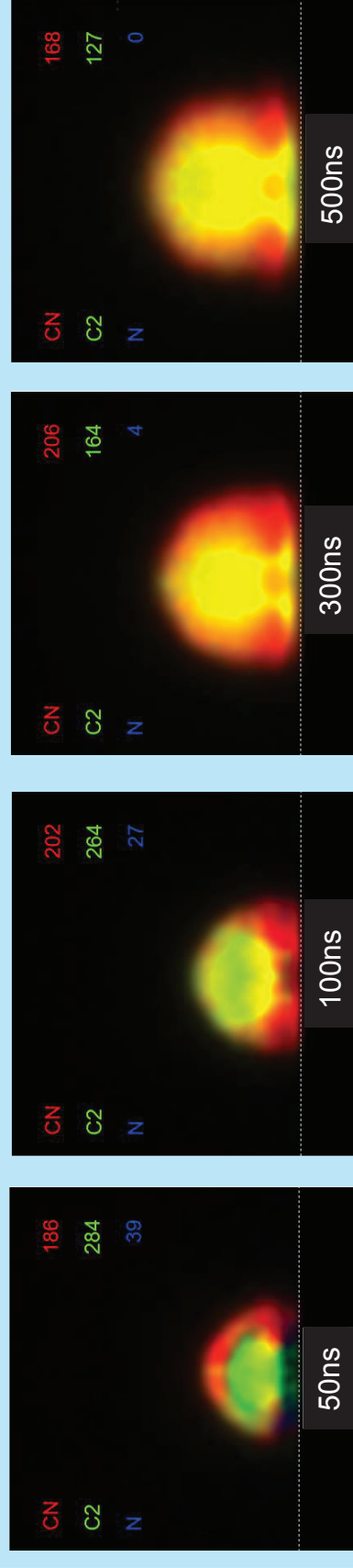


Figure 6.6 Evolution spatio-temporelle de C2, CN et N dans des échantillons de PS vierge, chargé avec 1% de graphite et chargé avec 1% de titane



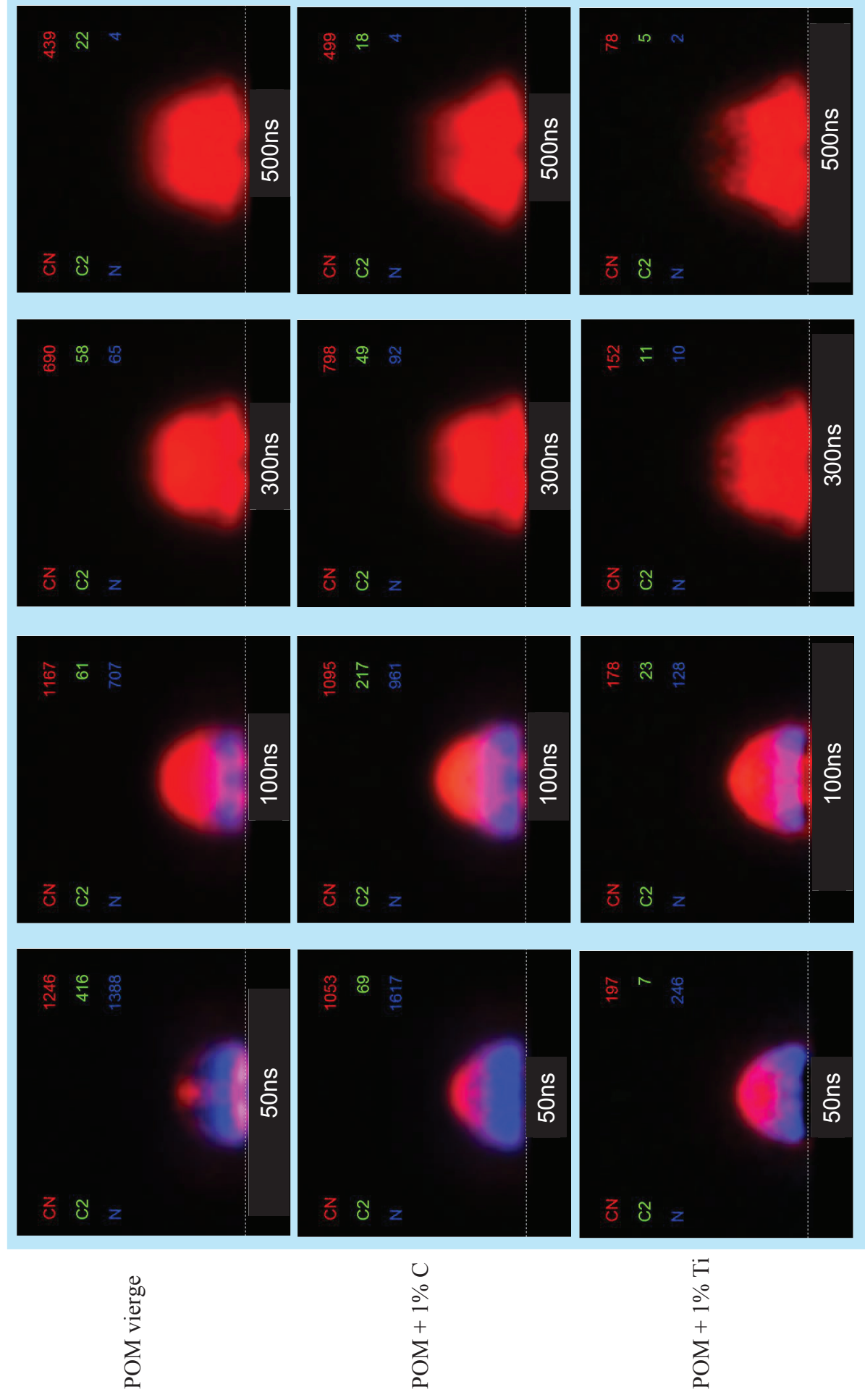


Figure 6.7 Evolution spatio-temporelle de C2, CN et N dans des échantillons de POM vierge, chargé avec 1% de graphite et avec 1% de titane



## **6.2 Identification de deux échantillons de PE et PS dans le cas d'une présence en grande quantité de graphite dans la matrice PE**

### **6.2.1 Spectres LIBS des échantillons considérés**

#### **Spectres du C2 et du CN**

Le Polystyrène, dont la chaîne principale est de formule  $C_8H_8$ , possède un pourcentage massique de carbone de 92,3% (complété par 7,7% d'hydrogène). Parallèlement, le Polyéthylène contient 85,7% de carbone et 14,3% d'hydrogène. L'ajout de 20% de graphite dans la matrice de Polyéthylène en masse va faire passer cette proportion à près de 89%. Si cela peut sembler une différence mineure, la figure 6.8 illustre le problème potentiellement engendré lors de l'analyse LIBS de ces échantillons, à savoir un effet de matrice important rendant compliqué, voire impossible, l'identification des matrices. Le même protocole que celui décrit en 4.3.1 a été suivi afin d'acquérir ces spectres, résultant de la moyenne de 100 spectres (chacun accumulant 10 tirs laser) pris avec un délai de 900 ns et une porte de 2  $\mu$ s.

Nous pouvons remarquer que le spectre du C2 dans l'échantillon chargé avec 20% de graphite se confond avec le spectre du C2 du PS vierge. Ainsi ces deux échantillons semblent former un groupe séparé du PE vierge, ce qui empêche donc de les identifier. De la même façon, l'intensité du CN est supérieure dans le cas du PE chargé que dans le PS vierge. Il peut donc être avancé que le carbone du graphite, ablaté de façon indépendante de la matrice, fournit au plasma une quantité importante de carbone atomique prêt à se recombinaison. Cela a pour effet de gonfler le nombre de recombinaisons formant le C2 et encore plus celui donnant les molécules de CN. Il apparaît donc difficile d'identifier ces échantillons en analysant les seuls spectres LIBS, et nous allons à présent étudier certains rapports raies issus de ces spectres pour répondre à cette problématique.

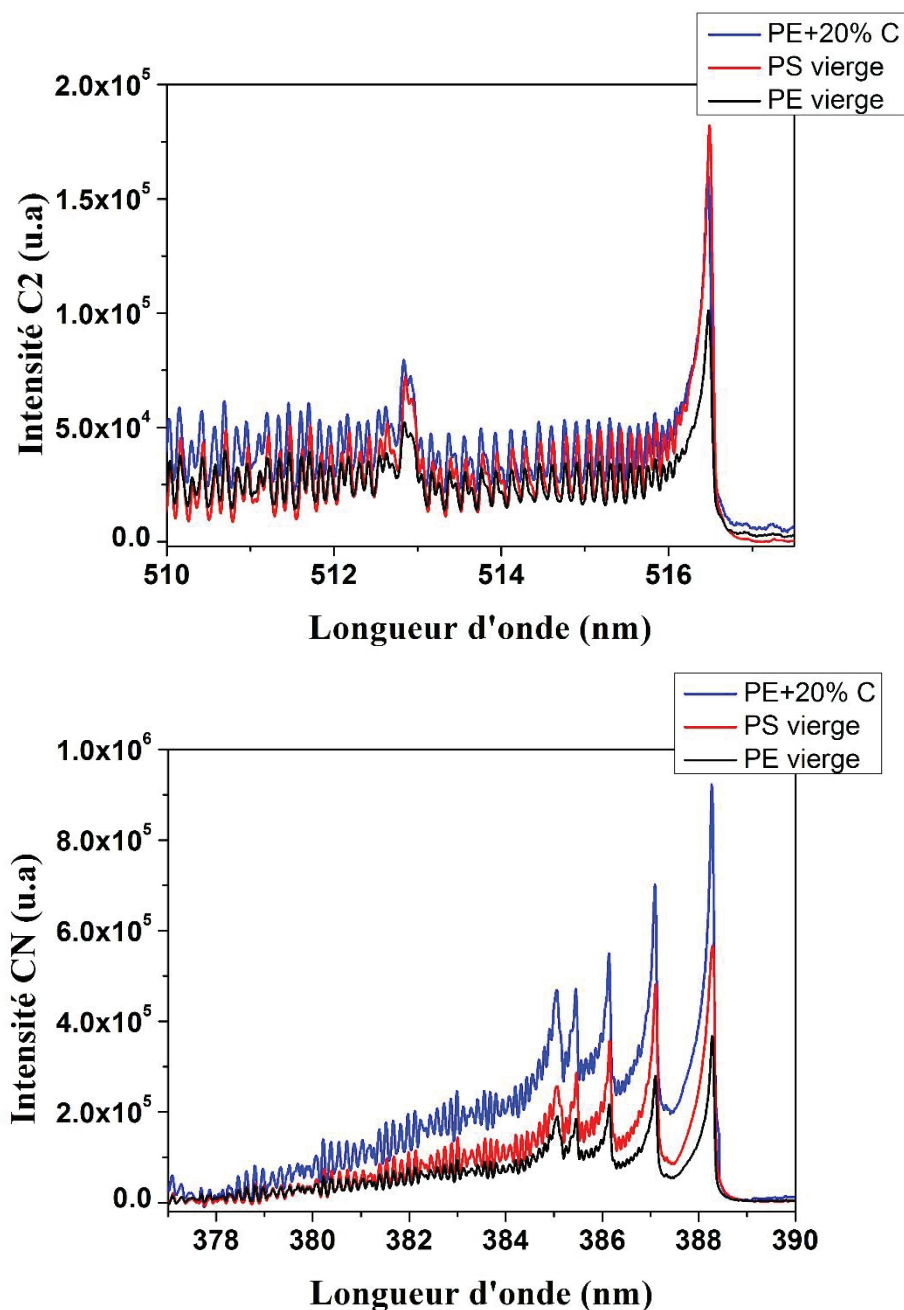


Figure 6.8 Spectre de C2 et CN dans des échantillons de PE vierge, PS vierge et PE chargé avec 20% de graphite

### Utilisation de rapports de raies usuels

Il existe plusieurs méthodes pouvant servir à contrecarrer les effets de matrices induits par une forte concentration de charge. On peut citer par exemple la méthode LAMIS, qui en déterminant des ratios isotopiques de plusieurs éléments dont le carbone peut apporter des données complémentaires, l'apprentissage de schémas tirés des spectres de C2 et CN proposé *par Laserna et al* [138] ou les méthodes chimiométriques plus classiques comme la PCA (Principal Component Analysis)[243]–[245], la PLS-DA (Partial Least Squares and Discriminant Analysis) [246]–[248], la SIMCA (Soft Independent Modeling for Class Analogy) [245] ou la MNC (Method of

Normalized Coordinates) [249]–[251]. Nous allons ici nous attarder sur l'analyse de différents rapports de raies. Pour cela, nous avons mené des analyses cinétiques sur les éléments C2, CN, O et H dans les échantillons précédemment mentionnés en accumulant 100 spectres à l'aide d'un spectromètre Czerny-Turner tous les 50 ns entre 50 et 1000 ns après l'impulsion laser avec une porte de 50 ns. Les rapports de raies H/O, C2/CN et N/CN issus de ces spectres sont reportés en figure 6.9.

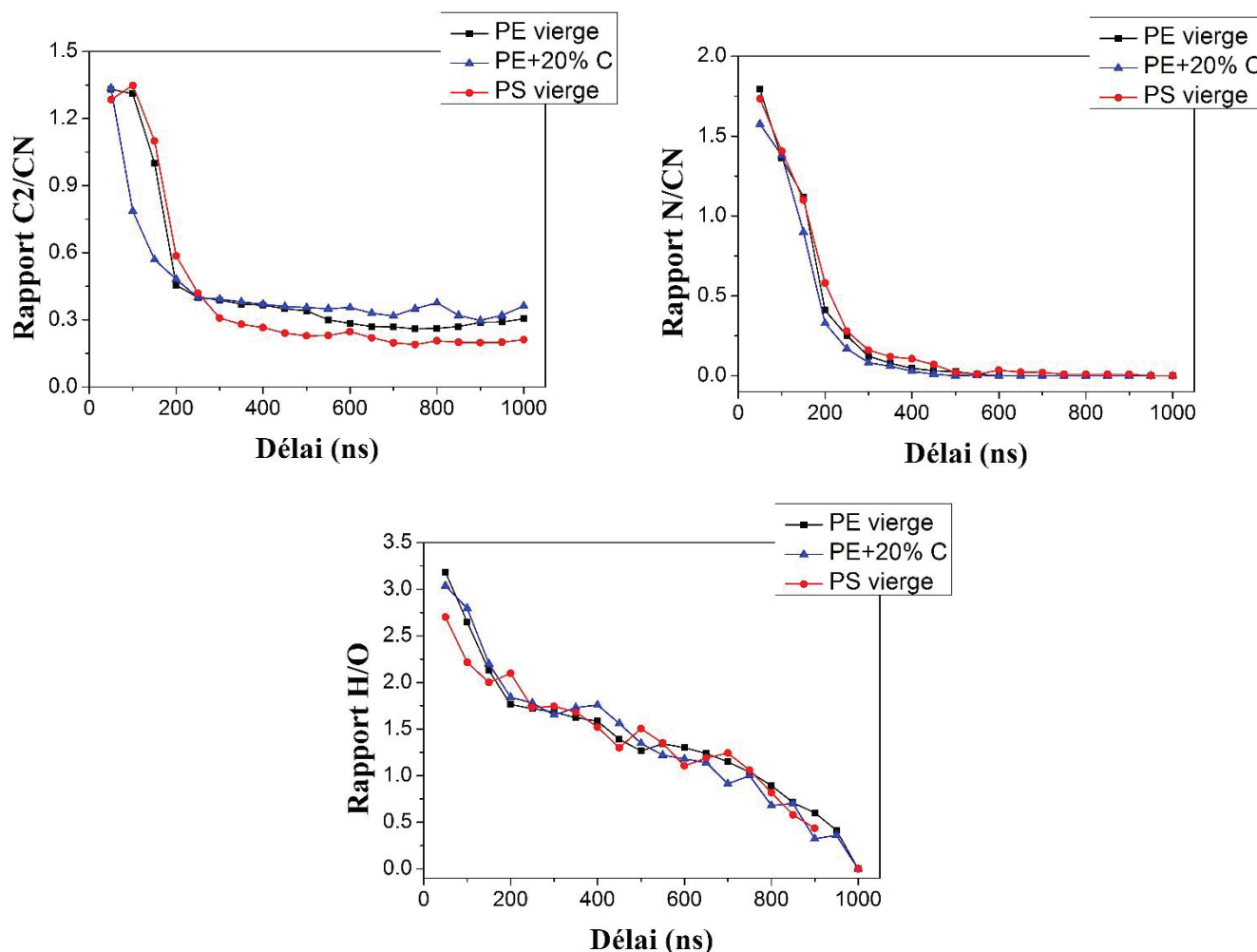


Figure 6.9 Evolution temporelle des rapports de raies C2/CN, N/CN et H/O dans les échantillons de PE vierge, PE+20% de Graphite et PS vierge

Cette figure nous apprend qu'il est en l'état impossible d'identifier les matrices de Polyéthylène et de Polystyrène en se basant sur l'analyse des rapports de raies considérés. Si le rapport de raie C2/CN donne l'impression de pouvoir sortir un échantillon du lot avant 200 ns, il s'agit de l'échantillon de PE chargé, ce qui peut être utile pour identifier un plastique chargé, mais l'est beaucoup moins dans notre cas qui est de pouvoir séparer les matrices polymères PE et PS, qui elles sont indissociables au regard de ce même rapport. Il est important de préciser qu'il est sans doute possible de parvenir à identifier ces trois échantillons par l'étude de rapports de raies différents ou même l'observation d'autres molécules, comme CH ou NH par exemple. En outre,

une analyse chimiométrique par l'une des méthodes citées auparavant a potentiellement la capacité d'en faire autant, mais cela nécessite alors une étude approfondie des spectres acquis et un jeu de données souvent bien plus important. C'est pourquoi nous proposons ici de répondre à cette problématique par l'analyse en imagerie spectroscopique différentielle de l'échantillon de PE chargé avec 20% de graphite afin de le comparer aux images déjà acquises sur les échantillons de PE et PS vierges.

## 6.2.2 Analyse par imagerie spectroscopique différentielle

### Examen de l'imagerie des molécules

Nous avons ainsi réalisé la même expérience que celle exposée dans le paragraphe 6.1.2 avec l'échantillon de PE chargé avec 20% de graphite, afin de comparer l'évolution spatio-temporelle des espèces moléculaires à celles déjà obtenues sur les échantillons purs de PE et PS, le but étant de tester la capacité de l'imagerie à répondre au problème posé en 6.2.1. La figure 6.10 illustre les images prises aux courts délais (jusqu' à 500 ns) et les compare avec celles des échantillons vierges. Il peut aisément être constaté que la présence de 20% de graphite n'a que très peu d'influence sur la répartition spatio-temporelle des molécules. Dans les deux échantillons de PE, la population de C2 évolue à partir d'une position haute dans le plasma, s'étendant par la suite dans les deux directions X et Z pour au final présenter un lobe sur sa partie supérieure. A l'inverse, dans le PS, cette population évolue temporellement d'une partie basse en début de vie du plasma vers la zone frontale et ce d'une façon rapide et préférentielle selon l'axe Z. Cela étaye donc la thèse que nous évoquons dans ce chapitre, à savoir que la répartition des molécules au cours du temps dépend prioritairement de la nature de la liaison CC native. C'est pourquoi le graphite, même en proportion importante, n'a que peu de lien avec l'évolution spatiale des espèces C2 et CN car son ablation se fait de façon indépendante de l'ablation de la matrice. Toutefois, sa présence dans la matrice diminue le pourcentage massique de liaison CC par rapport à un échantillon PE pur de même masse, et si l'on couple ceci avec le fait que l'ablation du graphite apporte au plasma du carbone supplémentaire, on obtient des intensités d'émissions différentes entre le PE vierge et le PE chargé. On pourra notamment noter qu'à 50 ns, l'intensité du CN dans le PE chargé est plus forte alors qu'elle est sensiblement identique pour l'échantillon vierge. Cela peut pouvoir signifier que le carbone supplémentaire apporté par le graphite se lie dans un premier temps à l'azote et ne joue qu'un rôle mineur sur la formation du C2, qui paraît principalement lié aux recombinaisons des atomes de carbone de la matrice.

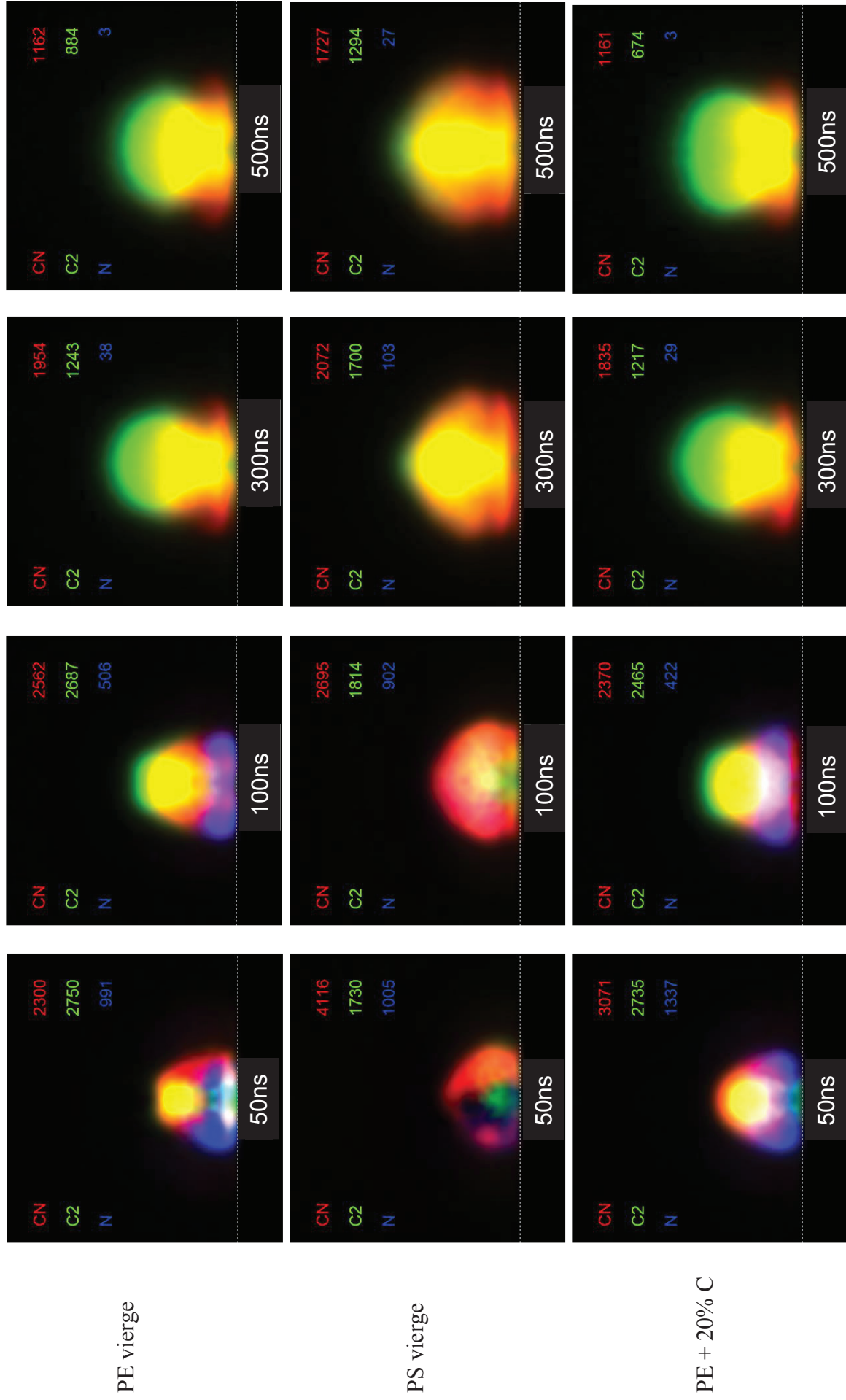


Figure 6.10 Evolution spatio-temporelle de C2, CN et N dans des échantillons de PE vierge, PS vierge et PE+ 20% de graphite

Nous pouvons cependant émettre une autre hypothèse pour expliquer cette différence entre le C2 et le CN. En effet, nous n'avons observé que les populations de C2 et CN mais il est envisageable que le carbone provenant du graphite, s'il se lie en partie avec l'azote de l'atmosphère, se recombine avec l'hydrogène (en particulier aux très courts délais où l'émission de l'hydrogène est la plus forte) pour former des molécules de CH. Il faudrait imager la molécule de CH pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, qui ne peut pas être testée dans le cadre de cette thèse à cause de l'absence de filtre adapté. Cela pourra toutefois faire l'objet d'approfondissements ultérieurs.

### **Etude du facteur de forme**

Les évolutions temporelles des facteurs de forme  $F(C2)$  et  $F(CN)$  pour ces échantillons ont été collectées pour appuyer les conclusions évoquées en amont. Alors que l'observation des images laisse supposer une possibilité de discriminer les matrices de PE et PS malgré la présence de 20% de graphite, cette aptitude est confirmée par la donnée géométrique que représente le facteur de forme et qui est directement issu de ces images. Par exemple, si l'on considère le délai de 150 ns, des facteurs de forme proche de 0,8 et 1.1 indiquent que les échantillons sont respectivement des matrices PS et PE, et ce même si l'échantillon de PE contient 20% de graphite. En prenant en compte la cinétique de ce facteur de forme, une soudaine augmentation de  $F(C2)$  après 200 ns est un marqueur de la matrice Polystyrène.

Concernant  $F(CN)$  il semble plus pertinent de considérer la cinétique du facteur de forme. En effet, deux phases distinctes d'accroissement puis de chute régulière de  $F(CN)$  sont une caractéristique de la matrice PE alors qu'une simple phase de progression révélera plutôt la présence d'une matrice PS. Cette différence indique que la population de CN dans le PS a tendance à évoluer dans la direction Z, suivant la cinétique globale du plasma, alors que dans les échantillons de PE, qu'importe la charge de graphite, elle évoluera rapidement vers la zone frontale du plasma avant de s'étendre latéralement.

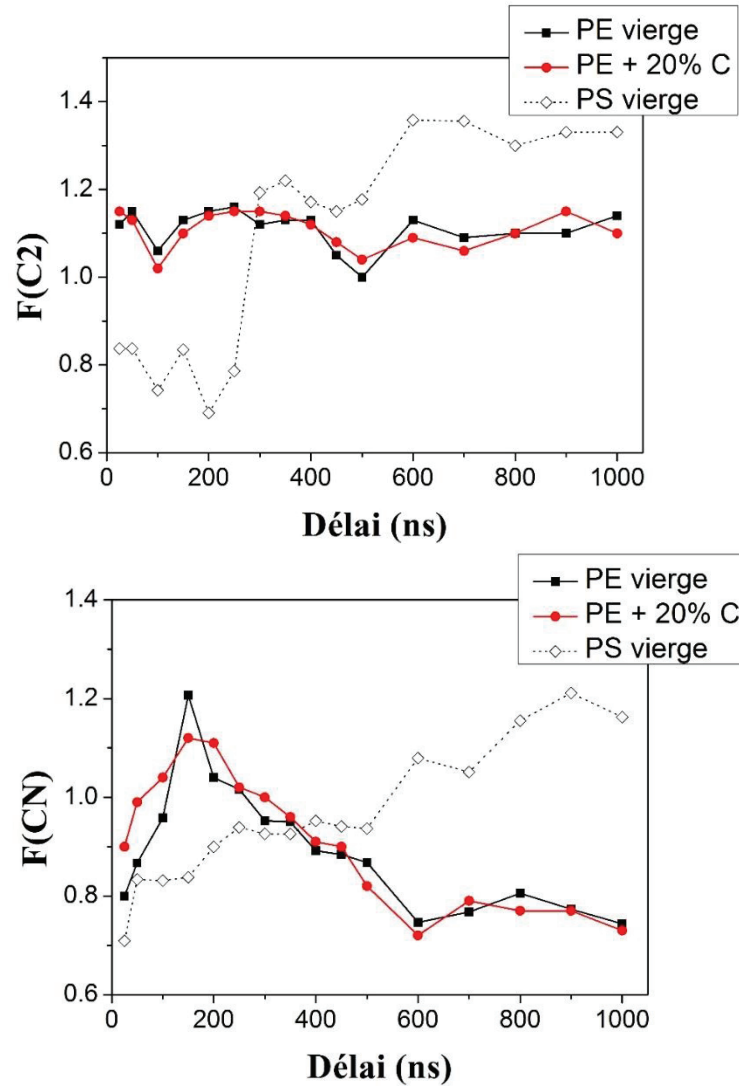


Figure 6.11 Evolution temporelle des facteurs de forme  $F(C2)$  et  $F(CN)$  pour les échantillons considérés : PE vierge, PS vierge et PE + 20% de carbone

Nous venons donc de voir au cours des parties 6.1 et 6.2 que l'imagerie spectroscopique différentielle est une méthode capable d'identifier les matrices polymères, notamment à travers le facteur de forme qui est un moyen de rationaliser les impressions visuelles laissées par les images. Cette méthode nous a permis de mettre en évidence le lien entre la nature des liaisons CC natives et l'évolution spatio-temporelle des molécules. En outre, la présence de charge de titane et de graphite (en quantité faible à forte) n'a pas eu d'influence sur la capacité de l'imagerie à séparer les différentes matrices, ce qui constitue un avantage non négligeable de la méthode au regard de la sensibilité de la LIBS aux effets de matrices.



## *Conclusion générale et perspectives*

Menée dans le cadre d'un contrat CIFRE entre le CRITT Matériaux Alsace et l'Institut Lumière Matière et se situant à l'interface entre la recherche fondamentale et le monde industriel, cette thèse avait plusieurs objectifs convergeant vers une meilleure maîtrise et compréhension de la LIBS. Ces objectifs étaient les suivants : tout d'abord développer un instrument LIBS polyvalent, adaptable à de nombreuses configurations, et dont les performances analytiques sont améliorées, particulièrement en termes de répétabilité et de reproductibilité. Il s'agissait ensuite de reprendre et d'améliorer le concept d'imagerie spectroscopique différentielle proposé par Vincent *Motto-Ros et al* en 2012 afin de l'appliquer à l'analyse des matériaux plastiques. En particulier, nous cherchions à montrer que l'imagerie peut apporter des informations complémentaires à la spectroscopie, et que cette valeur ajoutée peut s'avérer utile pour l'identification des matrices polymères et plastiques.

L'instrument LIBS développé au sein du CRITT Matériaux Alsace, appelé Unité LIBS, a permis d'obtenir ce que nous recherchions dans un premier temps, à savoir un outil de spectroscopie laser polyvalent offrant un grand niveau de contrôle. En effet, alors que la LIBS est souvent pointée du doigt pour sa faible reproductibilité, nous avons mis en place divers dispositifs pour stabiliser le signal LIBS à court et long terme. Ces dispositifs sont les suivants : asservissement de l'énergie laser pour limiter les fluctuations tir à tir autour de 3% en UV, asservissement de la position verticale de l'échantillon pour compenser tout défaut de planéité de ce dernier. Ceci permet notamment une collection du signal LIBS stable même sur un échantillon présentant une surface incurvée. Nous avons également constaté que déplacer la position de la focalisation du laser légèrement sous la surface de l'échantillon étudié stabilise la forme du plasma et par conséquent le signal LIBS. Cela semble lié au fait que l'énergie du laser est souvent suffisante pour claquer dans l'air avant même d'atteindre la surface ; en effet diminuer la fluence du laser rapproche de la surface la position optimale de focalisation jusqu'à la position 0 correspondant au seuil minimum de claquage. Ainsi, un asservissement entre la position de la surface et celle de la focalisation laser permet de maintenir cette distance de focalisation constante. Enfin, si de nombreuses voies de collection sont offertes par l'Unité LIBS (latérale, axiale, oblique), il est possible de positionner de façon automatique la fibre de collection latérale afin d'optimiser le rapport signal sur bruit mesuré en faisant correspondre cette position à la zone d'émission la plus importante du plasma pour l'espèce considérée.



L'efficacité de ces moyens de contrôle a été testée à travers la quantification d'éléments en traces dans des matrices de verre et des résultats très encourageants ont été obtenus. Sur des échantillons modèles, la répétabilité de nos mesures a permis d'obtenir des étalonnages très sensibles, précis, mais également reproductibles sur une période de 3 mois. Sur des éclats de verre non préparés présentant des surfaces et des couleurs différentes, les résultats de l'étalonnage furent également très satisfaisants, les moyens de contrôle mis en place limitant alors les effets de matrices. Il faut préciser pour conclure cette partie que l'Unité LIBS est à ce jour encore un instrument de laboratoire. Toutefois, rien n'empêche les dispositifs mis en place de fonctionner sur un instrument portable, le point fort de l'Unité LIBS étant sa grande polyvalence impliquant que des choix peuvent être faits (par exemple réduire le nombre de voies de collection ou de paramètres asservis) suivant l'application visée.

Une fois l'Unité LIBS mise en place, nous avons travaillé sur notre second objectif. Il s'agissait de reprendre le concept d'imagerie spectroscopique différentielle développé par l'ILM en 2012. Son principe est de collecter le plasma directement sur une ICCD à travers un filtre interférentiel. Une paire de filtres choisie au préalable, l'un centré sur l'espèce à étudier, le second légèrement décalé afin d'enregistrer le continuum, permet d'obtenir la distribution spatiale de cette espèce après une soustraction effectuée numériquement. Nous avons dans un premier temps développé une instrumentation permettant de collecter durant la même expérience les images appelées ON et OFF et provenant des deux filtres, ce qui n'était pas le cas dans le montage initial. Nous avons par la suite appliqué le principe de l'imagerie spectroscopique différentielle à l'identification de matériaux polymères. Il a été noté que l'observation du comportement spatio-temporel des populations moléculaires de C2 et CN permet d'identifier certaines matrices polymères. En particulier, un paramètre physique que nous avons déterminé à partir des images des molécules, le facteur de forme F, permet de faire le lien entre la distribution spatiale des populations moléculaires et la nature des liaisons carbone-carbone au sein de la matrice polymère. De cette façon, des échantillons provenant de polymère de type PE, PS et POM ont été aisément identifiés grâce à ce facteur de forme F. Ce lien a été renforcé par le fait qu'il nous a été impossible de distinguer une matrice PE d'une matrice PA, toutes deux possédant des liaisons CC simples. Cependant, leurs différences de composition influent sur l'intensité d'émission des populations moléculaires, information que l'on retrouve sur les images acquises et qui permettent alors de compléter l'identification. Nous avons poussé l'étude plus loin en démontrant que la présence de deux des charges les plus courantes dans les plastiques usuels, à savoir le titane et le graphite, n'influe pas sur

l'identification. Cela semble indiquer que ces charges, si elles modifient l'intensité d'émission des populations moléculaires en absorbant une partie du faisceau, ont un mécanisme d'ablation indépendant de celui de la matrice, ce qui permet au facteur de forme tel que nous l'avons défini de pouvoir identifier les plastiques quel que soit le pourcentage de titane ou de graphite ajouté. Les résultats d'imagerie présentés constituent une base de travail intéressante mais encore incomplète. En effet, il sera nécessaire d'élargir le nombre de familles de polymères testés par imagerie spectroscopique ainsi que le type de charge. De plus, observer d'autres molécules comme CH, NH ou CO permettra d'une part de mieux comprendre le rôle des liaisons natives et des recombinaisons dans la distribution spatiale des espèces moléculaires dans les plasmas induits sur cible organique, ou plus généralement d'améliorer la compréhension du processus d'ablation photochimique, et d'autre part de compléter l'identification des plastiques par imagerie spectroscopique.

Pour conclure, les travaux présentés tout au long de ce rapport ont introduit un instrument LIBS pouvant dorénavant être utilisé aussi bien pour des analyses élémentaires (qualitatives ou quantitatives) que pour des études fondamentales, notamment en imagerie spectroscopique de plasma. À terme, cet instrument LIBS pourra être utilisé pour des prestations industrielles liées aux activités du CRITT. De plus, la philosophie de cet instrument étant d'offrir une large gamme de configurations, il paraît tout à fait envisageable de le « dégrader » afin de le rendre plus compact et donc adaptable à un système portable possédant tout ou partie des dispositifs de contrôle détaillés dans cette thèse. En outre, l'information spatiale issue du nouveau dispositif d'imagerie spectroscopique nous a indiqué qu'il existe un lien entre la nature des liaisons carbone-carbone au sein d'un polymère et l'évolution spatio-temporelle des populations de C2 et CN. Cela offre donc une nouvelle perspective d'investigation de l'évolution spatiale des espèces (moléculaires mais également atomiques ou ioniques) et de leur formation au sein du plasma, en particulier pour les matériaux organiques. Enfin, ce dispositif semble également pouvoir être utilisé pour quantifier les charges au sein d'une matrice. Nous avons réalisé quelques expériences très récemment, ne pouvant être incluses dans ce rapport, et confirmant le potentiel de l'imagerie pour l'analyse quantitative. La caméra ICCD pour l'instant présente dans notre système pourrait être remplacée par une simple CCD voire un photodétecteur afin de réaliser un système d'analyse très compact et peu coûteux, potentiellement transportable et donc complémentaire des analyses quantitatives de laboratoire.

## Références bibliographiques

- [1] F. Brech and L. Cross, *Appl. Spectrosc.*, vol. 16, p. 59, 1962.
- [2] F. Lytle, “Twenty Years of Laser Research in Analytical Chemistry,” *Anal. Chem.*, vol. A-482, p. 477, 2000.
- [3] K. Snetsinger and K. Keil, “Microspectrochemical Analysis of Minerals with the Laser Microprobe,” *Am. Mineral.*, vol. 52, 1967.
- [4] D. Cremers and L. Radziemski, *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [5] Steven J. Reshe, “Space Applications of LIBS,” in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, vol. 182, Sergio Musazzi, Umberto Perini, 2014, pp. 457–488.
- [6] Z.A. Arp, D. Cremers, R.D. Harris, D.M. Oschwald, G.R. Parker Jr, and D.M. Wayne, “Feasability of genrating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 7, pp. 987–999, 2004.
- [7] A. Cousin, O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R.C. Wiens, and J. Mazoyer, “Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 11–12, pp. 805–814, 2011.
- [8] L. Radziemski, D.A. Cremers, K. Benelli, C. Khoo, and R.D. Harris, “Use of the vacuum ultraviolet spectral region for the laser induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 2, pp. 237–248, 2005.
- [9] Béatrice Sallé, D.A. Cremers, S.Maurice, R.C. Wiens, and P. Fichet, “Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 6, pp. 805–815, 2005.
- [10] R. Anderson, J. C. Bridges, A. Williams, L. Edgar, A. Ollila, J. Williams, M. Nachon, N. Mangold, M. Fisk, J. Schieber, and others, “ChemCam results from the Shaler outcrop in Gale crater, Mars,” *Icarus*, vol. 249, pp. 2–21, 2015.
- [11] S. Le Mouélic, O. Gasnault, K. E. Herkenhoff, N. T. Bridges, Y. Langevin, N. Mangold, S. Maurice, R. C. Wiens, P. Pinet, H. E. Newsom, R. G. Deen, J. F. Bell, J. R. Johnson, W. Rapin, B. Barraclough, D. L. Blaney, L. Deflores, J. Maki, M. C. Malin, R. Pérez, and M. Saccoccio, “The ChemCam Remote Micro-Imager at Gale crater: Review of the first year of operations on Mars,” *Icarus*, vol. 249, pp. 93–107, Mar. 2015.
- [12] S. Maurice, R. C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, N. Mangold, D. Baratoux, S. Bender, G. Berger, J. Bernardin, M. Berthé, N. Bridges, D. Blaney, M. Bouyé, P. Caïs, B. Clark, S. Clegg, A. Cousin, D. Cremers, A. Cros, L. DeFlores, C. Derycke, B. Dingler, G. Dromart, B. Dubois, M. Dupieux, E. Durand, L. d’Uston, C. Fabre, B. Faure, A. Gaboriaud, T. Gharsa, K. Herkenhoff, E. Kan, L. Kirkland, D. Kouach, J.-L. Lacour, Y. Langevin, J. Lasue, S. Le Mouélic, M. Lescure, E. Lewin, D. Limonadi, G. Manhès, P. Mauchien, C. McKay, P.-Y. Meslin, Y. Michel, E. Miller, H. E. Newsom, G. Orttner, A. Paillet, L. Parès, Y. Parot, R. Pérez, P. Pinet, F. Poitrasson, B. Quertier, B. Sallé, C. Sotin, V. Sautter, H. Séran, J. J. Simmonds, J.-B. Sirven, R. Stiglich, N. Striebig, J.-J. Thocaven, M. J. Toplis, and D. Vaniman, “The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description,” *Space Sci. Rev.*, vol. 170, no. 1–4, pp. 95–166, Sep. 2012.

- [13] D. Vaniman, M. D. Dyar, R. Wiens, A. Ollila, N. Lanza, J. Lasue, J. M. Rhodes, S. Clegg, and H. Newsom, "Ceramic ChemCam Calibration Targets on Mars Science Laboratory," *Space Sci. Rev.*, vol. 170, no. 1–4, pp. 229–255, Sep. 2012.
- [14] Demetrios Anglios and Vincent Detalle, "Cultural Heritage Applications of LIBS," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, vol. 182, Sergio Musazzi, Umberto Perini, 2014.
- [15] D. Syvilay, N. Wilkie-Chancellier, B. Trichereau, A. Texier, L. Martinez, S. Serfaty, and V. Detalle, "Evaluation of the standard normal variate method for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data treatment applied to the discrimination of painting layers," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 114, pp. 38–45, Dec. 2015.
- [16] Harby E. Ahmed, Yuan Liu, Bruno Bousquet, Matthieu Baudalet, and Martin Richardson, "Investigation of Historical Egyptian Textile using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)- a case study," *J. Text. Appar. Technol. Manag.*, vol. 8, no. 2, 2013.
- [17] I. Gaona, P. Lucena, J. Moros, F. J. Fortes, S. Guirado, J. Serrano, and J. J. Laserna, "Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28, no. 6, p. 810, 2013.
- [18] H. E. Ahmed and O. A. Nassef, "From Ptolemaic to modern inked linen via Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Anal. Methods*, vol. 5, no. 12, p. 3114, 2013.
- [19] S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, and J.J. Laserna, "Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 137–143, 2012.
- [20] G. Bilge, İ. H. Boyacı, K. E. Eseller, U. Tamer, and S. Çakır, "Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy," *Food Chem.*, vol. 181, pp. 186–190, Aug. 2015.
- [21] Y. G. Mbesse Kongbonga, H. Ghalila, M. B. Onana, and Z. Ben Lakhdar, "Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *Food Chem.*, vol. 147, pp. 327–331, Mar. 2014.
- [22] D. K. Chauhan, D. K. Tripathi, N. K. Rai, and A. K. Rai, "Detection of Biogenic Silica in Leaf Blade, Leaf Sheath, and Stem of Bermuda Grass (*Cynodon dactylon*) Using LIBS and Phytolith Analysis," *Food Biophys.*, vol. 6, no. 3, pp. 416–423, Sep. 2011.
- [23] W. Li, L. Huang, M. Yao, M. Liu, and T. Chen, "Investigation of Pb in Gannan Navel Orange with Contaminant in Controlled Conditions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 81, no. 5, pp. 850–854, Nov. 2014.
- [24] C.N. Rinke-Kneapler and M.E. Sigman, "Applications of laser spectroscopy in forensic science," in *Laser Spectroscopy for Sensing*, M. Baudalet, 2014, pp. 461–495.
- [25] Javier Moros, Francisco J. Fortes, Jose M. Vadillo, and J.J. Laserna, "LIBS Detection of Explosives in Traces," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, vol. 182, 2014, pp. 349–376.
- [26] M. M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, and C. Lennard, "Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass," *Forensic Sci. Int.*, vol. 241, pp. 46–54, Aug. 2014.
- [27] C. Lennard, M. M. El-Deftar, and J. Robertson, "Forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy for the discrimination of questioned documents," *Forensic Sci. Int.*, vol. 254, pp. 68–79, Sep. 2015.
- [28] A. Tarifa and J. R. Almirall, "Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS," *Sci. Justice*, vol. 55, no. 3, pp. 168–175, May 2015.

- [29] M. M. El-Deftar, J. Robertson, S. Foster, and C. Lennard, "Evaluation of elemental profiling methods, including laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), for the differentiation of Cannabis plant material grown in different nutrient solutions," *Forensic Sci. Int.*, vol. 251, pp. 95–106, Jun. 2015.
- [30] Manjeet Singh, Vijay Karki, Raman K. Mishra, Amar Kumar, C.P. Kaushik, Xianglei Mao, Richard. E. Russo, and Arnab Sarkar, "Analytical spectral dependent partial least regression: a study of nuclear waste glass from thorium based fuel using LIBS," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, pp. 2507–2715, 2015.
- [31] Vincent Detalle, "Analyse de l'homogénéité du combustible nucléaire MOX par Spectrométrie d'Emission optique sur Plasma Induit par Laser (SEPIL)," Lyon 1, 1999.
- [32] P. Fichet, P. Mauchien, and C. Moulin, "Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 9, pp. 1111–1117, 1999.
- [33] E.C Jung, D.H. Lee, J-I. Yun, J.G. Kim, J.W. Yeon, and K. Song, "Quantitative determination of Uranium and Europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 9–10, pp. 761–764, 2011.
- [34] Javier Moros, "Biomedical Applications of LIBS," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, vol. 182, 2014, pp. 349–376.
- [35] C. A. Akpovo, J. A. Martinez Jr, D. E. Lewis, J. Branch, A. Schroeder, M. D. Edington, and L. Johnson, "Regional discrimination of oysters using laser-induced breakdown spectroscopy," *Anal. Methods*, vol. 5, no. 16, p. 3956, 2013.
- [36] X. Wan and P. Wang, "Analysis of heavy metals in organisms based on an optimized quantitative LIBS," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 126, no. 19, pp. 1930–1934, Oct. 2015.
- [37] D. K. Tripathi, V. P. Singh, S. M. Prasad, N. K. Dubey, D. K. Chauhan, and A. K. Rai, "LIB spectroscopic and biochemical analysis to characterize lead toxicity alleviative nature of silicon in wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings," *J. Photochem. Photobiol. B*, Nov. 2015.
- [38] Aniko Metzinger, Eva Kovacs-Szeles, Istvan Almasi, and Bagor Balbacs, "An assessment of the potential of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the analysis of Cesium in liquid samples of biological origin," *Appl. Spectrosc.*, vol. 68, no. 7, pp. 789–793, 2014.
- [39] D. E. Lewis, J. Martinez, C. A. Akpovo, L. Johnson, A. Chauhan, and M. D. Edington, "Discrimination of bacteria from Jamaican bauxite soils using laser-induced breakdown spectroscopy," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 401, no. 7, pp. 2225–2236, Oct. 2011.
- [40] J. Anzano, B. Bonilla, B. Montull-Ibor, and J. Casas-González, "Rapid characterization of analgesic pills by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *Med. Chem. Res.*, vol. 18, no. 8, pp. 656–664, Nov. 2009.
- [41] N. K. Rai, P. K. Rai, S. Pandhija, G. Watal, A. K. Rai, and D. Bicanic, "Application of LIBS in Detection of Antihyperglycemic Trace Elements in *Momordica charantia*," *Food Biophys.*, vol. 4, no. 3, pp. 167–171, Sep. 2009.
- [42] L. Sancey, V. Motto-Ros, B. Busser, S. Kotb, J. M. Benoit, A. Piednoir, F. Lux, O. Tillement, G. Panczer, and J. Yu, "Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6065, Aug. 2014.
- [43] Kihong Park, Gangnam Cho, and Ji-hyun Kwak, "Development of an Aerosol Focusing-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Aerosol Focusing-LIBS) with aerosol focusing systems for determination of fine and ultrafine metal aerosols," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 375–386, 2009.



- [44] Michael E. Asgill, Sebastian Groh, Kay Niemax, and David W. Hahn, "The use of multi element aerosol particles for determinig temporal variations in temperature and electron density on laser induced plasmas in support of quantitative laser-induced breakdown spectroscopy," vol. 109, pp. 1–7, 2015.
- [45] Prasoon K. Diawakar and Kristofer H. Loper, "Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of micro and nanoparticles," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 27, pp. 1110–1119, 2012.
- [46] T. A. Labutin, V. N. Lednev, A. A. Ilyin, and A. M. Popov, "Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *J Anal Spectrom*, 2016.
- [47] V. Morel and A. Bultel, "Theoretical study of the formation mechanism of laser-induced aluminum plasmas using Nd:YAG fundamental, second or third harmonics," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 94–95, pp. 63–70, Apr. 2014.
- [48] H. Sobral and R. Sanginés, "Comparison of plasma parameters and line emissions of laser-induced plasmas of an aluminum target using single and orthogonal double nanosecond/picosecond pulses," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 94–95, pp. 1–6, Apr. 2014.
- [49] X. Bai, Q. Ma, M. Perrier, V. Motto-Ros, D. Sabourdy, L. Nguyen, A. Jalocha, and J. Yu, "Experimental study of laser-induced plasma: Influence of laser fluence and pulse duration," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, pp. 27–35, Sep. 2013.
- [50] D. Baeur, *Laser processing and chemistry*, Springer-Verlag. Berlin, 2011.
- [51] J.F. Ready, *Industrial applications of lasers*, Academic Press. 1978.
- [52] J. Yu, Q. Ma, V. Motto-Ros, W. Lei, X. Wang, and X. Bai, "Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source," *Front. Phys.*, vol. 7, no. 6, pp. 649–669, Dec. 2012.
- [53] Narendra B. Dahotre and Sandip Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*. Springer US, 2008.
- [54] John C. Miller, *Laser Ablation: Principles and applications*, vol. 28. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [55] R. Srinivasan and B. Braren, "Ultraviolet laser ablation of organic polymers," *Chem. Rev.*, vol. 89, no. 6, pp. 1303–1316, 1989.
- [56] C. DeMichelis, "Laser-induced gas breakdown: A bibliographical review," *J. Quantum Electron.*, vol. 5, pp. 188–202, 1969.
- [57] L.J. Radziemski and D. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications*. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [58] R.K. Singh and J.Narayan, "Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: phycsis and theoretical model," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 8843–8859, 1990.
- [59] C.G. morgan, "Laser-induced breakdown of gases," *Rep Prog Phys*, vol. 38, p. 621, 1975.
- [60] Y.B. Zel'dovich and Y.P. Raizer, *Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena*. Wallace D. Hayes and R.F Probst, 2002.
- [61] R.G. Root, "Modeling of Post-Breakdown Phenomena," in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, New York: L.J. Radziemski and D.A. Cremers, 1989.
- [62] A.W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. UK: Cambridge University Press, 2006.
- [63] X. Bai, V. Motto-Ros, W. Lei, L. Zheng, and J. Yu, "Experimental determination of the temperature range of AlO molecular emission in laser-induced aluminum plasma in air," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 193–200, Sep. 2014.
- [64] G. Chen, M. Zhang, Z. Zhao, Y. Zhang, and S. Li, "Measurements of laser-induced plasma temperature field in deep penetration laser welding," *Opt. Laser Technol.*, vol. 45, pp. 551–557, Feb. 2013.

- [65] V. K. Unnikrishnan, K. Alti, V. B. Kartha, C. Santhosh, G. P. Gupta, and B. M. Suri, "Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions," *Pramana*, vol. 74, no. 6, pp. 983–993, 2010.
- [66] G. Galbacs, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "A study of ablation, spatial, and temporal characteristics of laser-induced plasmas generated by multiple collinear pulses," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 2, pp. 161–172, 2010.
- [67] S. Zhang, X. Wang, M. He, Y. Jiang, B. Zhang, W. Hang, and B. Huang, "Laser-induced plasma temperature," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 97, pp. 13–33, Jul. 2014.
- [68] N. Konjevic, "Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications," *Phys Rep*, vol. 316, pp. 339–401, 1999.
- [69] H.R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*. New York: Academic Press, 1974.
- [70] C. Aragon and J.A. Aguilera, "Characterization of laser induced breakdown spectroscopy: A review of experiments and methods," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, pp. 893–916, 2008.
- [71] G.V. Marr, *Plasma Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 1968.
- [72] J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner, *Phys. Rev. A*, vol. 43, p. 5568, 1991.
- [73] N. Konjevic, M. Ivkovic, and S. Jovicevic, "Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, pp. 593–602, 2010.
- [74] V.N. Rai and S.N. Thakur, "Physics of plasma," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, Elsevier Science., Amsterdam, Netherlands, 2007.
- [75] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, and I.B. Gornushkin, "A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 1287–1302, 2007.
- [76] A.M. El Sherbini, H. Hegazy, and Th.M. El Sherbini, "Measurment of electron density utilizing the H $\alpha$  line from laser produced plasma in air," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, pp. 532–539, 2006.
- [77] J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner, "Spectroscopic measurments of electron density of capillary plasma based of Stark broadening of hydrogen lines," *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 10, 1991.
- [78] F. Bredice, F. O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H. O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 12, pp. 1294–1303, Dec. 2006.
- [79] M. Burger, M. Skočić, and S. Bukvić, "Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 51–56, Nov. 2014.
- [80] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci, "Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 807–820, 2001.
- [81] H.-Y. Moon, K. K. Herrera, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 7, pp. 702–713, Jul. 2009.
- [82] W. Lochte-Holtgreven, *Plama Diagnostics*. Amsterdam: North Holland, 1968.

- [83] J. Hermann, A.L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, M. De Giorgi, A. Perrone, A. Luches, and I.N. Mihailescu, "Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, pp. 2928–2936, 1995.
- [84] S.Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, and G.W. Faris, "Influence of ambient conditions on the laser air spark," *Appl. Phys. B*, vol. 68, pp. 121–130, 1999.
- [85] J. Lam, V. Motto-Ros, D. Misiak, C. Dujardin, G. Ledoux, and D. Amans, "Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 86–92, Nov. 2014.
- [86] I.G. Dors, C. Parriger, and J.W.L. Lewis, "Spectroscopic temperature determination of aluminium monoxide in laser ablation with 266-nm radiation," *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 22, pp. 1778–1780, 1998.
- [87] S.S. Harilal, Riju C. Issac, C.V. Bindhu, Pramod Gopinath, V.P.N. Nampoori, and C.P.G. Vallabhan, "time resolved study of CN band emission from plasma generated by laser irradiation of graphite," *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 53, pp. 1527–1536, 1997.
- [88] James O. Hornkohl, C. Parriger, and J.W.L. Lewis, "Temperature measurements from CN spectra in a laser-induced plasma," *J Quant Spectrosc Radiat*, vol. 46, no. 5, pp. 405–411, 1991.
- [89] G. Herzberg, "Spectra of diatomic molecules," in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York: Van Nostrand, 1950.
- [90] D. Yadav, V. Gupta, and R. K. Thareja, "Ground state C2 density measurement in carbon plume using laser-induced fluorescence spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 986–992, Oct. 2009.
- [91] C. Parigger, D. H. Plemmons, J. O. Hornkohl, and J. W. L. Lewis, "Spectroscopic temperature measurements in a decaying laser-induced plasma using the C 2 Swan system," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 52, no. 6, pp. 707–711, 1994.
- [92] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, pp. 86–95, 2010.
- [93] J.A.M. van der Mullen, "On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 44, pp. 1067–1080, 1989.
- [94] Hans R. Griem, "Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy," *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 3, p. 1170, 1963.
- [95] Josef B. Simeonsson and Andrzej W. Miziolek, "Time-resolved studies of ArF-laser-produced microplasmas," *Appl. Opt.*, vol. 32, no. 6, pp. 939–947, 1993.
- [96] M. Milan and J.J. Laserna, "Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, pp. 275–288, 2001.
- [97] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Investigation on the role of air in the dynamical evolution and thermodynamic state of a laser-induced-aluminium plasma by spatial and time resolved spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, pp. 787–796, 2010.
- [98] Josef B. Simeonsson and A.W. Miziolek, "Spectroscopic studies of laser produced plasmas formed in CO and CO2 using 193, 266, 355, 532, and 1064 nm," *Appl. Phys. B*, vol. 59, pp. 1–9, 1994.
- [99] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, Jan. 2010.



- [100] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [101] C. Ducauze, *Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie*, Lavoisier. 2014.
- [102] D. Mukherjee, A. Rai, and M. R. Zachariah, "Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles," *J. Aerosol Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 677–695, Jun. 2006.
- [103] S. Duchene, V. Detalle, R. Bruder, and J-B. Sirven, "Chemometrics and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Analyses for Identification of Wall Paintings Pigments," *Curr. Anal. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 60–65, 2010.
- [104] J. El Haddad, L. Canioni, and B. Bousquet, "Good practices in LIBS analysis: Review and advices," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 171–182, Nov. 2014.
- [105] David A. Cremers and Leon J. Radziemski, "Chemometric analysis in LIBS," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy*, Oxford, UK: John Wiley & Sons, 2013.
- [106] V. S. Burakov and S. N. Raikov, "Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 3, pp. 217–223, Mar. 2007.
- [107] K. K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, no. 4, p. 413, 2009.
- [108] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2010.
- [109] J.-M. Mermet, "Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 7, pp. 509–523, Jul. 2010.
- [110] J.-M. Mermet, "Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 2, pp. 166–182, Feb. 2008.
- [111] D. Hahn and N. Omenetto, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part 2: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, 20102.
- [112] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, pp. 960–964, 1999.
- [113] W.T. Chan and R.E Russo, "Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 46, pp. 1471–1486, 1991.
- [114] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, "From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis," in *Laser Induced breakdown Spectroscopy (LIBS): fundamentals adn applications*, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [115] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, X. Mao, S. S. Mao, and R. Russo, "Laser ablation of organic materials for discrimination of bacteria in an inorganic background," 2009, p. 72140J–72140J–10.
- [116] G. Dinescu, E. Aldea, M.L. De Giorgi, A. Luches, A. Perrone, and A. Zocco, "Optical emission spectroscopy of molecular species in plasma induced by laser ablation of carbon in nitrogen," *Appl. Surf. Sci.*, no. 127–129, pp. 697–702, 1998.

- [117] S.S. Harilal, R.C. Issac, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, and C.P.G. Vallabhan, "temporal and spatial evolution of C<sub>2</sub> in laser induced plasma from graphite target," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, pp. 3561–3565, 1996.
- [118] Y. Iida and E.S. Yeung, "Optical Monitoring of Laser Induced Plasma Derived from graphite and Characterization of the Deposited Carbon Film," *Appl. Spectrosc.*, vol. 48, pp. 945–950, 1994.
- [119] Alexander Portnov, Salman Rosenwaks, and Ilana Bar, "Emission following laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds in ambient air," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 15, pp. 2835–2842, 2003.
- [120] L. St-Onge, R. Sing, S. Béchar, and M. Sabsabi, "Carbon emissions following 1064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 1, pp. S913–S916, Dec. 1999.
- [121] K. Sasaki, T. Wakasaki, S. Matsui, and K. Kadota, "Distributions of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> radical densities in laser-ablation carbon plumes measured by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 7, pp. 4033–4039, 2002.
- [122] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, S. S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, and R. E. Russo, "Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1329–1334, Dec. 2007.
- [123] W. Q. Lei, Q. L. Ma, V. Motto-Ros, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, and J. Yu, "Effect of ablation photon energy on the distribution of molecular species in laser-induced plasma from polymer in air," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 73, pp. 7–12, Jul. 2012.
- [124] R.K. Thareja, R.K. Dwivedi, and K. Ebihara, "Interaction of ambient nitrogen gas and laser ablated carbon plume: Formation of CN," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 192, no. 3, pp. 301–310, 2002.
- [125] S. Acquaviva and M.L. De Giorgi, "High resolution investigations of C<sub>2</sub> and CN optical emissions in laser induced plasmas during graphite ablation," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 35, no. 4, p. 795, 2002.
- [126] G.M. Fuge, M.N. R. Ashfold, and S.J. Henley, "Studies of the plume emission during the femtosecond and nanosecond ablation of graphite in nitrogen," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 1, 2006.
- [127] H.S. Park, S.H. Nam, and S.M. Park, "Time-resolved optical emission studies on the laser ablation of a graphite target: The effects of ambient gases," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 11, p. 113103, 2005.
- [128] A. Kushwaha and R.K. Thareja, "Dynamics of laser ablated carbon plasma: formation of C<sub>2</sub> and CN," *Appl. Opt.*, vol. 47, no. 31, pp. G65–G71, 2008.
- [129] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne, and A. Luches, "A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low pressure nitrogen," *Appl. Phys.*, vol. 31, p. 1263, 1998.
- [130] Q.L. Ma and P. Dagdigan, "Kinetic model of atomic and molecular emissions in laser induced breakdown spectroscopy of organic compounds," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, no. 10, pp. 3193–3205, 2011.
- [131] S. Acquaviva and M.L. De Giorgi, "Temporal and spatial analysis of plasmas during graphite laser ablation in low pressure N<sub>2</sub>," *Appl. Surf. Sci.*, no. 197–198, pp. 21–26, 2002.
- [132] F.C. DeLucia and J.L. Gottfried, "Characterization of a Series of Nitrogen-Rich Molecules using Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 35, pp. 268–277, 2010.

- [133] V.I. Babushok, F.C. DeLucia, P.J. Dagdigan, J.L. Gottfried, C.A. Munson, M.J. Nusca, and A.W. Miziolek, "Kinetic modeling study of the laser induced plasma plume of clotrimethylenetrinitramine (RDX)," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1321–1328, 2007.
- [134] S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q. L. Ma, W. Q. Lei, X. C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and J. Yu, "Correlation between native bonds in a polymeric material and molecular emissions from the laser-induced plasma observed with space and time resolved imaging," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 31–37, Aug. 2012.
- [135] M. Boueri, V. Motto-Ros, W.-Q. Lei, Q.-L. Ma, L.-J. Zheng, H.-P. Zeng, and J. Yu, "Identification of Polymer Materials Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Artificial Neural Networks," *Appl. Spectrosc.*, vol. 65, no. 3, pp. 307–314, Mar. 2011.
- [136] J.M. Anzano, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, and J.D. Winefordner, "Laser induced plasma spectroscopy for plastic identification," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 11, pp. 2423–2429, 2000.
- [137] P. Lucena, A. Doña, L. M. Tobaría, and J. J. Laserna, "New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 1, pp. 12–20, Jan. 2011.
- [138] J. Serrano, J. Moros, C. Sánchez, J. Macías, and J. J. Laserna, "Advanced recognition of explosives in traces on polymer surfaces using LIBS and supervised learning classifiers," *Anal. Chim. Acta*, vol. 806, pp. 107–116, Jan. 2014.
- [139] V. Lazic, A. Palucci, S. Jovicevic, C. Poggi, and E. Buono, "Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 1028–1039, Oct. 2009.
- [140] M. Baudelet, M. Boueri, J. Yu, X. Mao, S. S. Mao, and R. Russo, "Laser ablation of organic materials for discrimination of bacteria in an inorganic background," 2009, p. 72140J–72140J–10.
- [141] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, and P. Laloi, "Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 6, p. 063901, 2006.
- [142] Linli Shi, Qingyu Lin, and Yixiang Duan, "A novel specimen preparing method using epoxy resin as binding material for LIBS analysis of powder samples," *Talanta*, vol. 144, pp. 1370–1376, Oct. 2015.
- [143] Ki-Rak Kim, Gibaek Kim, Ju-Yong Kim, Kihong Park, and Kyoung-Woong Kim, "Kriging interpolation method for laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis of Zn in various soils," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, pp. 76–84, 2014.
- [144] A.P.M. Michel, F. sonnichsen, M. Gschwend, and A. Padilla, "Laser induced breakdown spectroscopy for in situ heavy metal analysis of ocean sediments," St John's, 2014, pp. 1–4.
- [145] David A. Cremers and Leon J. Radziemski, *Qualitative LIBS Analysis, in Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Second Edition*, John Wiley & Sons. Oxford, UK, 2013.
- [146] Farooq W Aslam, "qualitative analysis and plasma characteristics of soil from a desert area using LIBS technique," *J. Opt. Soc. Korea*, vol. 17, no. 6, pp. 538–558, 2013.
- [147] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglia, O. D. Pascale, G. S. Senesi, and A. D. Giacomo, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural

- Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results,” *Sensors*, vol. 10, no. 8, pp. 7434–7468, Aug. 2010.
- [148] Béatrice Sallé, David A. Cremers, Sylvestre Maurice, and Roger C. Wiens, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 4, pp. 479–490, 2005.
- [149] Zhang Dacheng, Ma Xinwen, Wang Shulong, and Zhu Xialong, “Influence of Ambient Gas on Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Uranium Metal,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 17, no. 11, p. 971, 2015.
- [150] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, “Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 12, pp. 1907–1917, 2004.
- [151] I. Rauschenbach, V. Lazic, S. G. Pavlov, H.-W. Hübers, and E. K. Jessberger, “Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: Influence of the sample temperature, moisture and roughness,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1205–1215, Oct. 2008.
- [152] “<http://www.critt.fr/>.”
- [153] J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, and P. Veis, “A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 269–287, Nov. 2014.
- [154] V. Motto-Ros, L. Sancey, Q. L. Ma, F. Lux, X. S. Bai, X. C. Wang, J. Yu, G. Panczer, and O. Tillement, “Mapping of native inorganic elements and injected nanoparticles in a biological organ with laser-induced plasma,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 22, p. 223702, 2012.
- [155] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter, and V. Sturm, “Laser Induced breakdown spectrometry \_ applications for production control and quality assurance in the steel industry,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, pp. 637–649, 2001.
- [156] R.S. Harmon, F.C. DeLucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh, and A. Miziolek, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy\_ An emerging chemical sensor technology for real time field-portable, geochemical, mineralogical and environmental applications,” *Appl. Geochem.*, vol. 21, pp. 730–747, 2006.
- [157] D.W. Hahn and N. Omenetto, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, p. 335A–366A, 2010.
- [158] V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini, G. Panczer, and J. Yu, “Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 92, pp. 60–69, Feb. 2014.
- [159] D. Menut, P. Fichet, J.-L. Lacours, A. Rivoallan, and P. Mauchien, “Micro laser induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples,” *Appl. Opt.*, vol. 42, pp. 6063–6071, 2003.
- [160] Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, and J. Yu, “Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 11, pp. 896–907, Nov. 2010.
- [161] Association of Plastics Manufacturers, “An analysis of European plastics production, demand and waste data,” 2015.



- [162] "<http://www.plasticseurope.org/>."
- [163] K. Muller and H. Stege, *Archaeometry*, vol. 45, pp. 421–433, 2003.
- [164] T. Trejos, S. Montero, and J.R. Almirall, "Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 376, pp. 1255–1264, 2003.
- [165] T. Trejos and J.R. Almirall, "Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS," *Talanta*, vol. 67, pp. 396–401, 2005.
- [166] J.R. Almirall, "Trace Evidence Analysis and Interpretation: Glass and Paint," Londres, 2001.
- [167] C.M. Bridge, J. Powell, K.L. Steele, M. Williams, J.M. MacInnis, and M.E. Sigman, "Characterization of automobile float glass with maser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry," *Appl. Spectrosc.*, vol. 60, pp. 1181–1187, 2006.
- [168] X.C. Wang, Vincent Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J.M. Benoit, J.L. Dussossoy, and S. Peugeot, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, pp. 139–146, 2013.
- [169] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, and Demetrios Anglios, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, pp. 749–760, 2007.
- [170] N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Romich, and M. Castillejo, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, pp. 1155–1162, 2005.
- [171] N. Carmona, M. Oujja, S. Gaspard, M. Garcia-Heras, M.A. Villegas, and M. Castillejo, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 94–100, 2007.
- [172] S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafirooulos, J. Hildenhausen, K. Dickmann, and Th. Lehmkuh, *Appl. Phys.*, vol. A69, pp. 441–444, 1999.
- [173] B.E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, and J.R. Almirall, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, pp. 1045–1050, 2008.
- [174] E.M. Rodriguez-Celis, I.B. Gornushkin, U.M. Heitmann, J.R. Almirall, W. Smith, J.D. Winefordner, and N. Omenetto, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, pp. 1961–1968, 2008.
- [175] "[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)."
- [176] A.B. Murphy, "Thomson scattering diagnostics of thermal plasmas: Laser heating of electrons and the existence of local thermodynamic equilibrium," *Physical Rev.*, vol. 69, p. 016408, 2004.
- [177] K. Warner and G.M. Hieftje, "Thomson scattering from analytical plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, pp. 201–241, 2002.
- [178] T. Fujimoto, *Plasma spectroscopy*. Oxford: Clarendon Press, 2004.
- [179] V. Hohreiter, J.E. Carranza, and D.W. Hahn, "Temporal analysis of laser induced plasma properties as related to laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, pp. 327–333, 2004.
- [180] M. Boueri, M. Baudalet, J. Yu, X. Mao, S. S. Mao, and R. Russo, "Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 24, pp. 9566–9571, Sep. 2009.
- [181] T.A. Schmitz, J. Koch, D. Gunther, and R. Zenobi, "Early plume and shock wave dynamics in atmospheric-pressure ultraviolet-laser ablation of different matrix-assisted laser ablation matrices," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 123106, 2011.
- [182] R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J.H. Yoo, and S.S. Mao, "Time resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation," *Appl. Phys. A*, vol. 69, pp. S887–S894, 1999.
- [183] Myriam Boueri, "Laser-Induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics," Université Claude Bernard-Lyon I, Lyon I, 2010.

- [184] S.-B. Wen, X. Mao, R. Greif, and R. E. Russo, "Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 2, p. 023115, 2007.
- [185] C. Aragon, F. Penalba, and J.A. Aguilera, "Spatial characterization of laser induced plasmas: distributions of neutral atom and ion densities," *Appl. Phys. A*, vol. 79, pp. 1145–1148, 2004.
- [186] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, S.M Aberkane, S. Lafane, and S. Malek, "CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 955–959, 2005.
- [187] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Lafane, and S. Malek, "Fast Imaging of Laser-induced Plasma Emission from a ZnO Target," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 968–973, Oct. 2009.
- [188] M. Khaleeq-ur-Rahman, K. Siraj, M. S. Rafique, K. A. Bhatti, A. Latif, H. Jamil, and M. Basit, "Laser induced plasma plume imaging and surface morphology of silicon," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 267, no. 7, pp. 1085–1088, Apr. 2009.
- [189] J. Dardis and J. T. Costello, "Stagnation layers at the collision front between two laser-induced plasmas: A study using time-resolved imaging and spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 8, pp. 627–635, Aug. 2010.
- [190] D. Campos, S.S. Harilal, and A. Hassanein, "The effect of laser wavelength on emission and particle dynamics of ns plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 11, p. 113305, 2010.
- [191] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, and A.C. Gaeris, "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 2380–2388, 2003.
- [192] S.S. Harilal, "Influence of spot size on propagation dynamics of laser-produced tin plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, pp. 123306–1–123306–6, 2007.
- [193] S. George, A. Kumar, R. Singh, and V. Nampoore, "Effect of ambient gas on the expansion dynamics of plasma plume formed by laser blow off of thin film," *Appl. Phys. A*, vol. 98, pp. 901–908, 2010.
- [194] G.M. Fuge, M.N.R. Ashfold, and S.J. Henley, "Studies of the plume emission during the femtosecond and nanosecond ablation of graphite in nitrogen," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 1, p. 014309, 2006.
- [195] K.F. Al-Shboul, S.S. Harilal, A. Hassanein, and M. Poleck, "Dynamics of C<sub>2</sub> formation in laser-produced carbon plasma in helium environment," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 053302, 2011.
- [196] K.F. Al-Shboul, S.S. Harilal, and A. Hassanein, "Gad dynamic effects on formation of carbon dimers in laser-produced plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, pp. 131506–1–131506–3, 2011.
- [197] S.S. Harilal, A. Hassanein, and M. Poleck, "Late-time particle emission from laser-produced graphite plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 5, p. 053301, 2011.
- [198] Z.-B. Ni, X.-L. Chen, H.-B. Fu, J.-G. Wang, and F.-Z. Dong, "Study on quantitative analysis of slag based on spectral normalization of laser-induced plasma image," *Front. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 439–445, Aug. 2014.
- [199] G. Callies, P. Berger, and H. Hugel, "Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 794–806, 1995.
- [200] G.S. Settles, "Schlieren and Shadowgraph techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media," presented at the Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [201] V. Bulatov, L. Xu, and I. Schechter, "Spectroscopic imaging of laser-induced plasma," *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 17, pp. 2966–2973, 1996.

- [202] P.L.G. Ventzek, R.M. Gilgenbach, J.A. Sell, and D.M. Heffelfinger, "Schlieren measurements of the hydrodynamics of excimer laser ablation of polymers in atmospheric pressure gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, pp. 965–968, 1990.
- [203] H. Schittenhelm, G. Callies, P. Berger, and H. Hugel, "Two-wavelength interferometry on excimer laser induced vapour/plasma plumes during the laser pulse," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 922–927, 1998.
- [204] V. Motto-Ros, Q. L. Ma, S. Grégoire, W. Q. Lei, X. C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and J. Yu, "Dual-wavelength differential spectroscopic imaging for diagnostics of laser-induced plasma," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 74–75, pp. 11–17, Aug. 2012.
- [205] Q. Ma, "Structure et dynamique du plasma induit par laser en propagation dans un gaz ambiant d'argon," Lyon 1, 2012.
- [206] A. Koski, K. Yim, and S. Shivkumar, "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 493–497, Jan. 2004.
- [207] Ellen M. Arruda, Mary C. Boyce, and R. Javachandra, "Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers," *Mech. Mater.*, vol. 19, pp. 193–212, 1995.
- [208] Claude Duval, *Matières plastiques et environnement*. Dunod, 2009.
- [209] Hans-Hennings Kaush, Nicole Heymans, Christopher John Plummer, and Pierre Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. Presses Polytechniques Romandes, 2001.
- [210] "Plastiques-Lignes directrices pour la valorisation et le recyclage des déchets plastiques." [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:15270:ed-2:v1:fr>.
- [211] Jerry Workman Jr, "Review of Near-Infrared and Infrared Spectroscopy," *The Handbook of Organic Compounds*. Academic Press, pp. 79–129, 2001.
- [212] G. Lefèvre, "In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxydes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 107, no. 2–3, pp. 109–123, Mar. 2004.
- [213] David A.C Compton, Stephen L. Hill, Norman A. Wright, Mark A. Drury, Joseph Piche, William A. Stevenson, and D. Warren Vidrine, "In Situ FT-IR Analysis of a Composite Curing Reaction Using a Mid-Infrared transmitting Optical Fiber," *Appl. Spectrosc.*, vol. 42, no. 6, pp. 972–979, 1988.
- [214] L.G. Weyer, "Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances," vol. 21, no. 1–2, pp. 1–43, 1985.
- [215] Yukihiro Ozaki, W.Fred McClure, and Alfred A. Christy, *Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*. Wiley-Interscience, 2006.
- [216] "Applications of IR spectroscopy to polymers," *Spectroscopy of Polymers (Second Edition)*. Elsevier Science, New York, pp. 147–206, 1999.
- [217] J. Brandrup, *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser Publishers. 1996.
- [218] Rene Van Grieken and A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, (Practical Spectroscopy)*. CRC Press; 2 edition, 2001.
- [219] J. Despujols, "Historique de l'analyse par fluorescence X," *J. Phys. IV*, vol. 6, no. C4, pp. C4–611, 1996.
- [220] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautajarvi, M. Mader, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala, and G. Weber, "Paintings-A challenge for XRF and PIXE analysis," *X-Ray Spectrom.*, vol. 29, pp. 101–110, 2000.
- [221] Dennis J Kalnicky and Raj Singhvi, "Field portable XRF analysis of environmental samples," *J. Hazard. Mater.*, vol. 83, no. 1–2, pp. 93–122, May 2001.



- [222] Z. Szokefalvi-Nagy, I. Demeter, A. Kocsonya, and I. Kovacs, "Non-destructive XRF analysis of paintings," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 53–59, Nov. 2004.
- [223] Alexia Aldrian, Alfred Ledersteger, and Roland Pomberger, "Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF," *Waste Manag.*, vol. 36, pp. 297–304, Feb. 2015.
- [224] Adam M. Maley, Kyle A. Falk, Luke Hoover, Elly B. Earlywine, Michael D. Seymour, Paul. A DeYoung, Arlene Blum, Heather M. Stapleton, and Graham F. Peaslee, "Detection of halogenated flame retardants in polyurethane foam by particle induced X-ray emission," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 358, pp. 21–25, Sep. 2015.
- [225] Ari Ide-Ektessabi and Mariona Rabionet, "The role of Trace Elements in Neurodegenerative Disorders: Quantitative Analysis Using XRF and XANES spectroscopy," *Anal. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 885–892, 2005.
- [226] R. Bourguillot, A. Cornu, and R. Stefani, "La spectrométrie de masse à étincelles," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 3, no. 4, pp. 356–360, 1968.
- [227] N. Walker and A N. Nowicki, *Infrared Thermography Handbook-Complete set. Volumes 1&2*, 2 vols. The British Institute of Non-Destructive Testing, 2004.
- [228] B. Krummenacher, P. Peuch, M. Fisher, and M. Biddle, "Automatic identification and sorting of plastics from different waste streams," APME, Technical report, 1997.
- [229] E. Friedman, "Thermomechanical Analysis of the Welding Process Using the Finite Element Method," *J. Press. Vessel Technol.*, vol. 97, no. 3, pp. 206–213, Aug. 1975.
- [230] W.J. Sichina, "Characterization of polymers by TMA," Perkin Elmer, Norwalk, Technical note.
- [231] Joachim Rudolph, "method and apparatus for controlled supply of color concentrates into an extruder to obtain a plastic product of desired coloration," US 4684488 A, Aug-1987.
- [232] Christian delavelle, "Etat de l'art des technologies d'identification et de tri des dechets," ADEME, Sep. 2012.
- [233] Sylvain Grégoire, Marjorie Boudinet, Frederic Pelascini, Fabrice Surma, Yves Holl, Vincent Motto-Ros, Stéphanie Duchêne, and Vincent Detalle, "Laser Induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the characterization of organic materials in mural paintings," *LACONA IX Proc.*, pp. 118–124, 2012.
- [234] W. Lei, V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, and J. Yu, "Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 9, pp. 891–898, Sep. 2009.
- [235] Vincent Motto-Ros and Jin Yu, "Spectroscopie du plasma induit par laser par détection localisée et auto-positionnée," 2012.
- [236] J. Merten, M. Jones, S. Hoke, and S. Allen, "Differential Spectral Imaging of the CN Violet Band in Laser-Induced Plasmas on TNT Simulant Molecules," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 548, p. 012042, Nov. 2014.
- [237] Á. Fernández-Bravo, T. Delgado, P. Lucena, and J. J. Laserna, "Vibrational emission analysis of the CN molecules in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 77–83, Nov. 2013.
- [238] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, B. Dubreuil, and I.N. Mihailescu, "Influence of irradiation conditions on plasma evolution in laser-surface interaction," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 3071–3079, 1993.
- [239] G. Cristoforetti, E. Tognoni, and L.A. Gizzi, "Thermodynamic equilibrium states in laser induced plasmas: from the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 90, pp. 1–22, 2013.

- [240] H.W. Drawin, "Validity conditions for local thermodynamic equilibrium," *Z Phys.*, vol. 228, pp. 99–119, 1969.
- [241] M. Baudelet, L. Guyon, J. Yu, J.-P. Wolf, T. Amodeo, E. Fréjafon, and P. Laloi, "Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 084701, 2006.
- [242] Karim ZAGHIB, Fernand BROCHU, and Abdelbast GUERFI, "Composition hydrophobe et utilisation sur un substrat pour prévenir la formation de glace et la corrosion," EP 1 328 605 B1, 2007.
- [243] F.C De Lucia Jr, J.L. Gottfried, C.A. Munson, and A.W. Miziolek, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 1399–1404, 2007.
- [244] J.L. Gottfried, F.C De Lucia Jr, C.A. Munson, and A.W. Miziolek, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 1405–1411, 2007.
- [245] J.L. Gottfried, F.C De Lucia Jr, C.A. Munson, and A.W. Miziolek, *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, pp. 205–216, 2008.
- [246] F.C De Lucia Jr, J.L. Gottfried, C.A. Munson, and A.W. Miziolek, *Appl. Opt.*, vol. 47, pp. 112–121, 2008.
- [247] F.C De Lucia Jr, J.L. Gottfried, C.A. Munson, and A.W. Miziolek, *Spectroscopy*, vol. 24, pp. 32–38, 2009.
- [248] J.L. Gottfried, F.C De Lucia Jr, and A.W. Miziolek, *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, pp. 288–296, 2009.
- [249] R. Gonzalez, P. Lucena, L.M. Tobaría, and J.J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, pp. 1123–1126, 2009.
- [250] R. J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, E. M. Rodríguez-Celis, and J. Anzano, "Discrimination of organic solid materials by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 704–713, Aug. 2011.
- [251] R. J. Lasheras, C. Bello-Gálvez, and J. Anzano, "Identification of polymers by libs using methods of correlation and normalized coordinates," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 8, pp. 1057–1064, Dec. 2010.

## *Recueil des publications*



Cite this: DOI: 10.1039/c4ja00363b

# On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of minor and trace elements in glass

Erwan Negre,<sup>ab</sup> Vincent Motto-Ros,<sup>a</sup> Frederic Pelascini,<sup>b</sup> Sandrine Lauper,<sup>c</sup> Danielle Denis<sup>c</sup> and Jin Yu<sup>\*a</sup>

The analytical figures of merit of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for elemental analysis of glass have been evaluated using a laboratory prototype of the LIBS instrument for the quantification of 4 elements, Ti, Cr, Ca and Ba. Two sets of samples were prepared or collected for the assessment. The first one consisted of 10 laboratory-prepared fused beads with the elemental content determined by X-ray fluorescence (XRF), an established analytical technique which was considered in our study as the reference technique for the assessment of the LIBS technique. Among them, 8 were used as reference samples and 2 as "unknown" samples for test. The calibration curves were thus established with the references. The counter calibration led to the determination of the elemental content in the unknown samples. Such a calibration procedure allowed assessing the figures of merit of LIBS together with the used setup and measurement protocol about a certain number of key parameters, such as the correlation with a linear regression of the calibration data, limit of detection (LoD), repeatability, reproducibility and relative accuracy. The second set of samples was collected from different origins and consisted of 8 bottle glass fragments, which were different in appearance (color and surface) and in content for the 4 analyzed elements. Their elemental concentrations were first determined using XRF. The LIBS calibration curves established with the fused beads were thus used to perform the analysis of 2 glass fragments with elemental contents lying around the range of the calibration concentration. Further analysis of the ensemble of glass fragments allowed assessing the matrix effect introduced by the different types of glasses and extending the calibration curves over a very large concentration range from several ppm to several percent. We show that the self-absorption effect observed over such a large concentration range can be taken into account by using quadratic regression.

Received 26th October 2014  
Accepted 19th November 2014

DOI: 10.1039/c4ja00363b

www.rsc.org/jaas

## 1. Introduction

Glass composition can be very different according to the type of glass (soda-lime glass, borosilicate glass, fused silica...), the application purpose, and the manufacturing process.<sup>1</sup> Minor or trace elements can be added in the fabrication process to obtain specific properties whether physical, optical, electrical, mechanical or thermal; for example lead for brilliance and weight; boron for thermal and electrical resistance; barium to increase the refractive index of optical glass; cerium to absorb infrared rays; metallic oxides to impart color; and manganese for decolorizing.<sup>2</sup> Quantitative elemental analysis of glass represents therefore an important issue in the glass manufacturing industry. Such an analysis is also required for a

wide range of societally important applications. Ancient glasses from archeological sites or historical buildings, artwork objects, utensils, or stained glass windows are analyzed for an understanding of their corrosion mechanisms and helping their preservation and restoration.<sup>3–7</sup> More recently, some studies have also been devoted to elemental analysis of nuclear waste storage glasses and yielded promising results.<sup>8</sup>

An important application of elemental analysis of glasses has been found in forensic science. Several analytical techniques have been usually used for such an analysis, including scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), electron probe microanalysis (EPMA), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma optical emission (or mass) spectrometry (ICP-OES or ICP-MS), or laser ablation inductively coupled plasma optical emission (or mass) spectrometry (LA-ICP-OES or LA-ICP-MS). Among the above mentioned established analytical techniques, ICP-OES (or MS), and LA-ICP-OES (or MS) provide the best performance to fit the requirement of the elemental analysis for forensic science.<sup>9</sup> Such a requirement can be in general

<sup>a</sup>Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France. E-mail: jin.yu@univ-lyon1.fr

<sup>b</sup>CRIT Matériaux Alsace, 19 rue de St Julien 67305, Schiltigheim, France

<sup>c</sup>Institut National de Police Scientifique, 31 av. Franklin Roosevelt, 69134 Ecully, France

expressed in terms of limit of detection (LoD), precision, accuracy, discrimination power, sample consumption, time of analysis, ease of use and cost. Even though ICP or LA-ICP provides excellent analytical performance in terms of LoD, precision and accuracy, they are in general time-consuming, destructive for the sample, complicated to use (sample preparation) and require quite expensive equipment.

Recently, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been introduced to provide elemental analysis of glass for various applications and especially for forensic science.<sup>3–6,8,10–13</sup> With respect to the established techniques, LIBS is expected to provide faster and direct analyses without sample preparation and with almost no sample destruction, as well as easy-to-use and cost-effective instruments. Its ability to provide quantitative analysis of elemental contents in various samples has been largely demonstrated. Besides the classical determination method with reference samples and calibration curves, a calibration-free approach<sup>14</sup> has also been introduced and recently applied to quantitative analysis of glasses.<sup>15</sup> However compared to the ICP-based techniques, LIBS shows today in general quite limited performances not only in terms of LoD, but also in terms of precision, reproducibility and accuracy. Further development efforts are still needed to optimize the LIBS instrumentation and the experimental protocol in order to improve the ability of the technique for quantitative analysis. The purpose of the present work is therefore to evaluate the performance of LIBS for quantitative analysis of minor and trace elements in glass with a laboratory prototype of the LIBS instrument in which laser ablation and plasma emission detection are performed under tight controls with motorized positioning mechanics and computer-assisted monitoring and diagnostics.<sup>16</sup> For such a purpose, two sets of samples were analyzed. The first set consisted of fused beads prepared in the laboratory in which minor and trace elements were uniformly distributed in an identical glass matrix. The second set corresponded to collected fragments of bottle glass with different aspects (color and surface) in which a significant space inhomogeneity of the contained elements could be expected. The quantitative analysis performance allowed by the prototype of the LIBS instrument together with the associated measurement protocol has been thus evaluated for these two sets of samples. The reference analytical technique used for such an evaluation was XRF. Besides the fact that it represents a mature technique usually used for glass analysis, the choice was also motivated by the high performance of this technique demonstrated for the discrimination of automotive glass.<sup>13</sup>

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation and characterization

Two collections of samples were used in this experiment. The first one was a set of 10 lithium borate samples prepared and characterized by CRITT Matériaux Alsace (<http://www.critt.fr/>) with the fused bead technique. This technique is known for its ability to provide samples with good homogeneity. The second one was a set of 8 fragments of bottle glass collected from different origins. These samples presented different visual

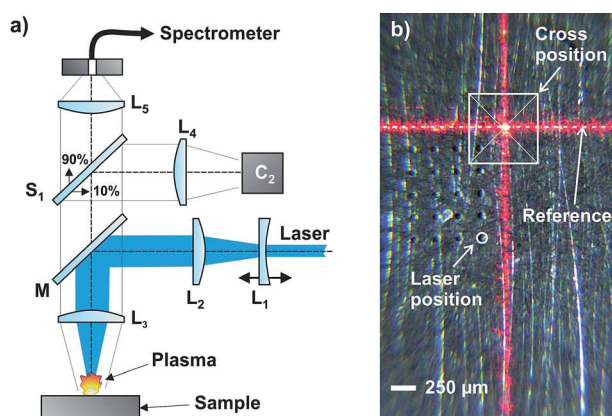
aspects (color and surface) which may correspond to different matrix effects, and possible space inhomogeneity of the elements to be analyzed. Four elements, Ti, Cr, Ca and Ba, were chosen to be analyzed in this work, because they are representatives of elements frequently found in glass (one minor, Ca, and three trace, Ti, Cr and Ba, elements). The concentrations of these elements were determined by using XRF (S4 Pioneer, Bruker AXS GmbH) for all the beads and glass fragments. We consider in this work, the concentrations determined by XRF as the reference values for the establishment of LIBS calibration curves and for the assessment of the relative accuracy of LIBS measurements. In such a way, the agreement between LIBS and XRF for the different parameters characterizing the figures of merit of an analytical technique will constitute the basis of the assessment intended in this work. The concentrations of the 4 elements of interest determined by XRF for all the samples analyzed in this work are listed in Table 1. We remark here that glass standard reference materials, NIST SRM for example, could also be used in this work. However, we have preferred to use the laboratory prepared and characterized samples to better compare, under similar laboratory operation conditions, the two involved analytical techniques, XRF and LIBS. In order to eliminate surface contamination, prior to each analysis, the surface of the samples was cleaned using ethanol.

### 2.2. Experimental setup

A detailed description of the used experimental setup can be found elsewhere.<sup>16</sup> Laser pulses of the fourth harmonic of Q-switched Nd:YAG laser (266 nm, 6 mJ, 5 ns, 10 Hz) were used for ablation. The ablation took place in atmospheric air. The laser pulse injection and focusing line of the setup are more specifically shown in Fig. 1. The pulses passed through the injection line composed of a pair of lenses ( $L_1$  and  $L_2$ ) with focal distances of respectively  $-50$  mm and  $100$  mm. The nearly afocal arrangement of the lens pair expanded the input beam before its final focusing around the sample surface by a third lens of  $75$  mm focal length ( $L_3$ ). All the 3 lenses were made of quartz. In particular,  $L_1$  was mounted on a motorized translation stage, allowing a precise adjustment of the position of the focal point with respect to the sample surface. In our experiment, the laser beam was focused  $600$   $\mu\text{m}$  under the sample surface with an accuracy of  $10$   $\mu\text{m}$ . Such a shift was necessary to avoid direct breakdown in air and led to the production of a stable plasma.<sup>16</sup> During the measurements, the distance between the sample surface and lens  $L_3$  was kept constant and monitored by means of a trigonometric surface positioning system involving a laser pointer equipped with a diffractive output coupler (Z-LASER, ZM18B with an output of cross-uniform lines) which emitted a beam in oblique incidence on the sample surface, and a CCD camera ( $C_2$  in Fig. 1a) which looked at the pattern of the laser pointer on the sample surface as shown in Fig. 1b (red cross). When the sample surface was precisely set to a correct distance with respect to lens  $L_3$ , one of the orthogonal lines of the laser pointer pattern on the sample surface became superimposed on a reference line fixed in the frame of the camera  $C_2$  as shown in Fig. 1b. During the measurement, if a change of the sample

**Table 1** Concentrations of the 4 elements of interest expressed in ppm of weight for the prepared fused beads and the collected bottle glass fragments determined using XRF

Sample type	Sample name	Concentrations (ppm of weight)			
		Ti	Cr	Ca	Ba
Fused beads as references	FB1	45	223	12 613	53
	FB2	32	160	8983	39
	FB3	17	81	4324	19
	FB4	9.0	42	2124	10
	FB5	4.0	18	891	4.0
	FB6	3.0	10	436	3.0
	FB7	2.0	7.0	274	2.0
	FB8	1.0	4.0	100	1.0
	FB9	14	28	9160	10
	FB10	7.0	7.0	4319	5.0
Fused beads as unknowns	BG1	2300	470	32 380	260
	BG2	60	223	29 543	53
	BG3	137	42	23 275	120
	BG4	83	750	13 170	1050
	BG5	820	81.0	12 613	—
Collected bottle glass fragments	BG6	45	1100	2124	530
	BG7	—	—	434	300
	BG8	280	1450	—	10.0

**Fig. 1** Schematic representation of the laser injection line and the axial detection line.

height occurred, an automatic correction was applied to the sample holder to maintain the distance between lens  $L_3$  and the sample surface.

The axial detection line was used to collect the emission from the plasma into an optical fiber as shown in Fig. 1a. The plasma emission was first collimated by lens  $L_3$ . It transmitted through the dielectric mirror  $M$  with high reflection at 266 nm and high transmission for wavelengths above 300 nm. The transmitted plasma emission and the scattered visible lights from the sample surface were then separated by a beam splitter  $S_1$ . 10% of these lights were oriented toward a CCD camera ( $C_2$ ) through a lens of 50 mm focal length  $L_4$ , which allowed the last forming an image of the sample surface on the camera  $C_2$ . The remaining 90% of the light was sent to lens  $L_5$  (focal length  $f_5 = 35$  mm) which focused the plasma emission into an optical fiber connected to a spectrometer. The optical fiber consisted of a

bundle of 19 fibers of 100  $\mu\text{m}$  core diameter assembled in a circular section at its entrance, which become a linear array at its output end connected to the entrance slit of the spectrometer. A Czerny–Turner spectrometer (Shamrock, Andor Technology) was used with a 1200  $\text{l mm}^{-1}$  grating. Its spectral resolution was 0.1 nm at 500 nm. The output of the spectrometer was connected to an ICCD camera (iStar Andor Technology).

### 2.3. Experimental protocol

In the experiment, each spectrum was accumulated over 10 laser shots on a same crater. One hundred measurement replicates were performed for each sample with 100 craters distributed on a matrix of 10 craters by 10. The time for such a measurement was about two minutes for a sample. The crater diameter and depth were measured to be respectively  $(140 \pm 3)$   $\mu\text{m}$  and  $(35 \pm 2)$   $\mu\text{m}$  using an optical microscope with the z-stack option (Axio Imager.M2, Carl Zeiss). The crater to crater distance was set to 200  $\mu\text{m}$ . The ablation laser pulse energy was set to a mean value of 6.0 mJ with a standard deviation of 0.15 mJ using a computer-controlled attenuator (ATT266, Quantum Composers). The pulse energy was monitored during the measurements using a power meter with a pulse to pulse response. The ICCD camera for the plasma emission detection was synchronized to laser shots using the trigger signals from a photodiode. The delay and the gate width applied to the ICCD were respectively 0.9  $\mu\text{s}$  and 2.0  $\mu\text{s}$  after the laser pulse impact on the sample surface. They were optimized for the used experimental configuration.

### 2.4. Spectral line selection and line intensity calculation

For high quality quantitative analysis, spectral line selection is a crucial step. A practical constraint in our experiment was that



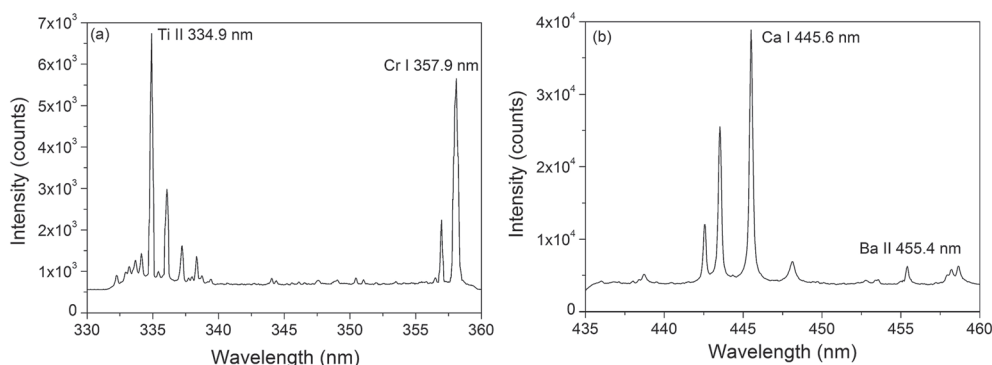


Fig. 2 Emission spectra of a bottle fragment (BG3) over the two selected spectral ranges showing the lines selected for calculating the concentrations of the 4 elements of interest.

we used a spectrometer with a limited spectral range of about 30 nm in the near UV. Four relatively intense and well resolved lines respectively for the 4 elements of interest were thus selected in 2 spectral windows from 330 nm to 360 nm and from 435 nm to 460 nm. As shown in Fig. 2, the first spectral window covers a line of Ti (Ti II 334.9 nm) and a line of Cr (Cr I 357.9 nm). The second includes a line of Ca (Ca I 445.6 nm) and a line of Ba (Ba II 455.4 nm). We can see that all these lines are well isolated and free of spectral interference with respect to other elements (but possibly containing several non-resolved lines of the same element). We checked then the eventual self-absorption effect on these lines. The Ti II 334.9 nm line and the Ca I 445.6 nm line are not resonant lines.<sup>17</sup> The probability for them to be affected by self-absorption is thus small. The Cr I 357.9 nm line and the Ba II 455.4 nm line are however both resonant lines. We checked carefully their state of self-absorption by first looking at the profile of the spectral line and later when the calibration curves will be plotted, the linearity of the curves in order to be sure that the effect of self-absorption is negligible for these lines over the investigated range of concentration. In order to establish the calibration curves for the 4 elements of interest, the emission intensities of the 4 chosen lines for a given sample were extracted from the spectra taken in the two spectral ranges by fitting the spectral lines with a polynomial function after the baseline being subtracted. The maximum of the fitting function was thus considered as the intensity of the emission line. The extracted intensity was then plotted as a function of the elemental content of the sample determined by XRF.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Quantitative analysis of the fused beads

**3.1.1. Calibration curves,  $R^2$ , LoD and repeatability.** The calibration curves for the 4 elements of interest established with the fused beads are shown in Fig. 3. Each data point in the figure represents the mean intensity of 100 replicates and the associated error bar the standard deviation,  $\pm\sigma$ , of the intensity. In the same figures, linear regressions obtained by the least-square method (LSM) of the experimental data are also shown:<sup>18</sup>

$$y = a + sx, \quad (1)$$

where  $y$  is the intensity of the emission line chosen for an element of interest,  $x$  its concentration determined with XRF,  $s$  the slope of the calibration curve and  $a$  the intercept. The fitting parameters of the calibration curves for the 4 elements are shown in Table 2. We can see excellent correlation between the experimental data and the linear regression, since all the determination coefficients,  $R^2$ , obtained from the fitting are higher than 0.999. The limit of detection (LoD) for each element is determined according to the following definition:

$$\text{LoD} = 3\sigma_B/s, \quad (2)$$

where  $\sigma_B$  is the standard deviation of the background of the averaged spectrum taken nearby the emission line and  $s$  the slope of the calibration curve. The values of  $\sigma_B$  and LoD determined for the 4 elements are shown in Table 2. The LoDs determined by LIBS are further compared with those obtained by XRF. We can see that similar LoDs are found for the 2 techniques, except for Ca.

The results thus show sub-ppm LoDs for the three trace elements Ti, Cr, and Ba. Such a level of sensibility is comparable to that offered by XRF as we can see in Table 2. For Ca, the concentration range between 100 and 12 000 ppm was not appropriate for the determination of the LoD. In spite of this issue, we were still able to determine a LoD of 2.3 ppm, illustrating the large linear dynamic range of the used setup. It is worth pointing out that the analysis performed by LIBS is localized in a small point on the sample surface with typically a depth of 10  $\mu\text{m}$  and a lateral dimension of 100  $\mu\text{m}$ . Such spatial resolution can be an advantage if an elemental mapping<sup>19,20</sup> is required on the surface of an inhomogeneous material. On the other hand, LIBS can suffer from the inhomogeneity of a sample even though sampling with ablations on a matrix of craters can be performed as it was the case in this experiment. In contrast, XRF is suitable for sampling a larger volume of a material and measuring the averaged content in the volume. Such a difference underlines the specificities of each of these techniques to answer different types of applications.



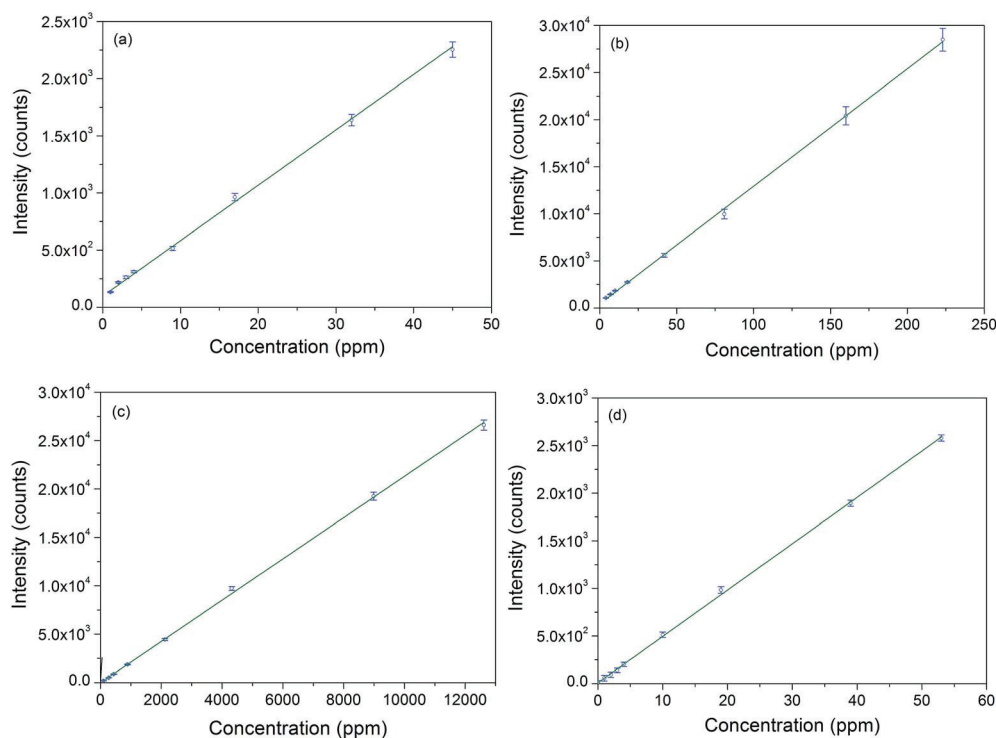


Fig. 3 Calibration curves obtained for the 4 elements of interest with the fused beads, (a) Ti, (b) Cr, (c) Ca and (d) Ba. The concentrations are determined by XRF.

Table 2 Fitting parameters of the calibration curves, background standard deviations,  $\sigma_B$ , and the LoDs for the 4 elements of interest. LoDs with XRF are also provided for comparison

Elements	Slope $s$	Intercept $a$	$R^2$	$\sigma_B$	LoD (ppm)	LoD XRF (ppm)
Ti	47.8	113	0.99994	9.39	0.59	0.20
Cr	123	594	0.99991	28.8	0.71	0.60
Ca	2.11	-19.9	0.99983	1.61	2.29	0.10
Ba	49.0	7.00	0.99987	11.4	0.70	0.10

We can finally see in Fig. 3 that the error bars for the 100 replicates are quite small, which can be associated with a good repeatability of the measurement. We provide the repeatability of a single crater (10 laser shots) measurement in Table 3 where we define the repeatability as the percentage of the ratio  $2\sigma_s/C$ , with  $\sigma_s$  being the standard deviation of the concentration

deduced from the 100 replicate measurements, and  $C$  the mean concentration. We can see that for the 3 elements Ti, Cr and Ca, the reproducibility is quite good and remains always smaller than 10%. Moreover there is no clear tendency correlated with the elemental concentration. A mean value of 5.8% is obtained when averaged over all the samples for these 3 elements. Such

Table 3 Repeatability of the single crater measurement, defined as the percentage of the ratio  $2\sigma_s/C$ , with  $\sigma_s$  being the standard deviation of the 100 replicate measurements, and  $C$  the mean concentration

Elements	Repeatability (%)									
	High concentration samples					Low concentration samples				
	FB1	FB2	FB3	FB4	Mean	FB5	FB6	FB7	FB8	Mean
Ti	6.0	6.1	6.7	7.0	6.4	6.5	8.5	5.9	5.9	6.7
Cr	8.5	9.5	10	6.8	8.7	4.8	3.0	3.3	3.6	3.7
Ca	4.0	4.3	3.8	5.1	4.3	4.9	5.3	4.4	5.0	4.9
Ba	2.6	3.3	6.9	11	5.9	23	34	60	104	56

good repeatability shows the high stability of the used setup and the good homogeneity of the samples for these 3 elements. For Ba, the repeatability for high concentrations (>10 ppm) is quite good, similar to the other 3 elements. However for lower concentrations (<10 ppm) the repeatability is significantly degraded. This is certainly due to the weakness of the Ba line used for its concentration determination (Fig. 2), which shows the close relationship between the signal-to-noise ratio and the repeatability of the measurement. The degradation of the repeatability at low concentrations may also be due to a higher inhomogeneity in the samples of Ba at a low concentration of several ppm.

**3.1.2. Reproducibility.** The reliability and the robustness of the measurement performed using the experimental setup and the protocol described in Section 2.2 have been assessed in terms of the reproducibility of the calibration curves. After a first series of measurements (set 1), a second one (set 2) was performed 3 months later under the same controllable conditions and following the same experimental protocol. We specify that during the interval between the 2 series of measurements, the setup was used for many other measurements of different types of materials. Table 4 summarizes the characteristics of the calibration curves deduced from the two series of measurements and the differences (relative variations) between the two sets of calibration curves.

We can see that the two sets of calibration curves exhibit very close behavior and that the relative variations of the characteristic parameters are limited within 3% except for Ca. Such good reproducibility shows first the homogeneity of the used reference samples. But more importantly, it demonstrates indeed the high level of instrumentation reliability of the used setup thanks to the tight controls introduced in the setup. Among them, the most crucial and useful controls in the setup include that of the distance between the sample surface and the focusing lens, that of the position of the detection fiber with respect to the plasma morphology, and that of the laser pulse energy.

**3.1.3. Relative accuracy.** In order to evaluate the accuracy of the LIBS measurements, we used the established

calibration curves (Fig. 3) to determine the concentrations of the 4 elements of interest in the unknown samples. We specify here that the idea of using laboratory-prepared samples and determining their concentrations with another analytical technique leads to the relative character of the deduced accuracy of the LIBS measurement. The analyzed unknown samples included the two fused beads not used for the calibration curves (FB9 and FB10) and two bottle glass fragments chosen for their contents of the 4 elements of interest lying around the ranges covered by the calibration curves (BG2 and BG3). The same experimental conditions and measurement protocols were applied to the measurements of these unknown samples. With the measured emission intensities, counter calibration using the calibration curves in Fig. 3 allowed retrieving the corresponding element concentration. In Fig. 4, the retrieved concentrations of the 4 elements of interest are shown. The measured concentrations are compared with those determined by XRF. The numerical values related to the results shown in Fig. 4 are presented in Table 5 for a detailed assessment of the relative accuracy allowed by the LIBS measurement. In this table, the bias of a measurement is defined as the relative difference between the mean measured value and the reference value. The recovery is calculated from the ratio between the mean measured value and the reference value. The precision is defined as the ratio between the uncertainty of the measurement, taken as 2 times of the standard deviation of the individual replicate measurements, and the mean measured value. The ensemble of these parameters provides actually an assessment of the relative accuracy of the LIBS measurement.

We see in Table 5 that the bias of the determination is very small (<3%) for the 2 fused beads for all the elements analyzed. We remark that such a small bias is obtained for a concentration range between several ppm and thousands of ppm. The bias becomes significantly larger for the 2 bottle glass fragments. Such a degradation can be due to the matrix effect between the fused beads and the collected bottle fragments and self-absorption at high concentrations (especially for Ca with a recovery <90%). But the degradation is still moderate because the worst case corresponds to a bias of 14% (Ca/BG2) and the average bias for all the elements in all the samples is 4.6%. The precision of the determination exhibits logically a better performance for the fused beads thanks to the homogeneous element distribution in these samples. It is clearly degraded for the bottle fragments. The comparison between the precisions obtained for the 2 sets of samples shows that for the setup and the experimental protocol used in this experiment, the inhomogeneity of the sample is the main reason for measurement precision degradation. Such inhomogeneity may affect both the physical properties (surface, color...) and the elemental concentration distribution inside the sample. The data presented in Table 5 show moreover that precision degradation depends not only on the sample but also on the element under consideration. However the overall precision for all the elements in all the samples of 7.5% remains quite good.

**Table 4** Comparison between the characteristic parameters extracted from two sets of calibration curves established with two series of measurements separated by an interval of 3 months

Parameters		Elements			
		Ti	Cr	Ca	Ba
Slope	Set 1	47.77	121.60	2.11	48.96
	Set 2	47.10	122.54	2.19	47.88
	$\Delta$ (%)	1.4	0.74	3.8	2.2
Intercept	Set 1	112.6	594.2	-19.9	7.0
	Set 2	110.8	573.6	-21.0	7.8
	$\Delta$ (%)	1.6	3.5	5.5	11
$R^2$	Set 1	0.99994	0.99991	0.99983	0.99987
	Set 2	0.99992	0.99997	0.99914	0.99963
	$\Delta$ (%)	0.002	0.006	0.069	0.024
LoD (ppm)	Set 1	0.59	0.71	2.29	0.70
	Set 2	0.59	0.70	2.10	0.72
	$\Delta$ (%)	0	1.4	8.3	2.9

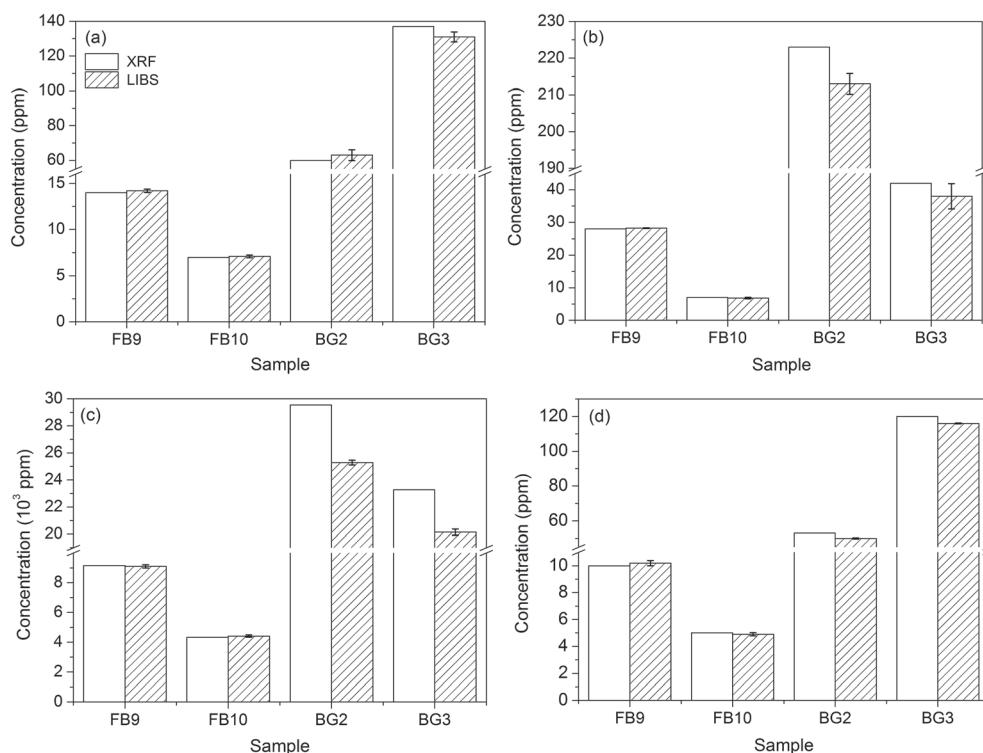


Fig. 4 Concentrations of the 4 elements of interest measured by LIBS compared with those determined by XRF (considered as the reference technique) for the 4 unknown samples FB9, FB10, BG2 and BG3: (a) Ti, (b) Cr, (c) Ca and (d) Ba.

Table 5 Relative accuracy of the LIBS measurements in terms of the bias, the recovery and the precision for the determination of the concentrations of the 4 elements of interest in the 4 unknown samples

Elements		Samples				Mean
		FB9	FB10	BG2	BG3	
Ti	Concentration (ppm)	14	7	60	137	54.5
	Bias (%)	1.4	1.4	5.0	4.4	3.1
	Recovery (%)	101	101	105	96	101
	Precision (%)	2.5	4.2	9.8	4.4	5.3
Cr	Concentration (ppm)	28	7	223	42	75
	Bias (%)	0.7	2.9	4.5	9.5	4.4
	Recovery (%)	101	97	96	91	96
	Precision (%)	0.9	6.2	2.6	21	7.5
Ca	Concentration (ppm)	9160	4319	29 543	23 275	16 574
	Bias (%)	0.6	2.2	14	13	7.7
	Recovery (%)	99	102	86	87	93
	Precision (%)	2.3	3.6	14	22	11
Ba	Concentration (ppm)	10	5	53	120	47
	Bias (%)	2.0	2.0	5.7	3.3	3.2
	Recovery (%)	102	98	94	97	98
	Precision (%)	3.9	4.9	12	4.0	6.3

### 3.2. Quantitative analysis for bottle glass fragments

In this section, we present the calibration curves established with the collected bottle glass fragments. Since the concentrations of the 4 elements of interest in these samples cover a much larger concentration range, the new calibration curves permit extension of the determination of the concentrations from the ppm level up to the percent level. Such a high

concentration level can lead to optically thick plasma and some self-absorption on the selected lines. Curvature of the calibration curves can be expected, which needs quadratic regression to take into account all the data. On the other hand, the differences in the matrix among the glass fragments and between the glass fragments and the fused beads should lead to the matrix effect. By comparing the data obtained with the glass

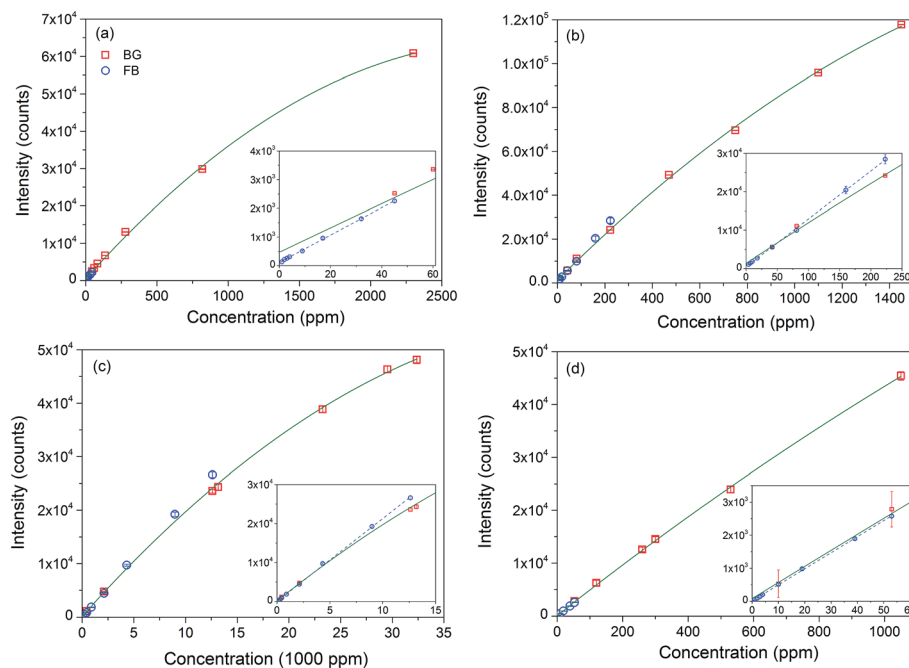


Fig. 5 Intensities measured for the 4 elements of interest in the bottle glass fragments (red squares), and in the fused beads (blue circles) as a function of the respective concentrations determined by XRF. Quadratic regressions of the ensemble of intensities (including those for fused beads and bottle glasses) are plotted for the 4 elements respectively (green curves). Insets show details at low concentrations. Linear regressions of the intensities measured in fused beads are plotted in the insets in dashed blue lines. (a) Ti, (b) Cr, (c) Ca and (d) Ba.

fragments and those with the fused beads, we would be able to evaluate such effects.

In Fig. 5, the intensities measured from glass fragments are plotted together with those measured from the fused beads as a function of the concentration determined with XRF for the 4 elements of interest. We can see that at low concentrations (insets in Fig. 5), these 2 groups of data are quite well superimposed. At high concentrations however the 2 groups separate. Especially the data from glass fragments deviate from the straight line and bend into a curve. As shown in Fig. 5 by solid curves, quadratic regression was thus used to fit the concatenated data between the bottle glass and the fused beads

$$y = a + b_1x + b_2x^2, \quad (3)$$

where  $b_1$  is the linear slope,  $b_2$  is the coefficient of the quadratic term and  $a$  is the intercept. The fitting parameters are presented in Table 6. We can see a good correlation of the concatenated data with the quadratic regression with  $R^2 > 0.998$  for all the

elements. Such a good correlation means a moderate matrix effect among the glass fragments with respect to the fused beads. It also shows that the saturation of the calibration curves due to multiple effects of, for example, self-absorption or instrumental saturation, can be satisfactorily taken into account by quadratic regression, which represents a pragmatic way to extend the initially linear calibration curve to a much more extended concentration range. This is further confirmed by the fact that the linear slopes  $b_1$  in Table 6 are quite close to the slopes shown in Table 2 and the coefficients of the quadratic term remain very small compared to the corresponding linear slopes. Insets are used in Fig. 5 to see in more detail, the behavior of the data points at low concentrations. In the same insets, we plot also the linear regressions of the data measured from the beads to show the departure of the quadratic regressions with respect to the linear ones at low concentrations.

## 4. Conclusion

In this work, the analytical figures of merit of LIBS for quantitative analysis of metallic elements in glass have been assessed with respect to XRF, a better established analytical technique. In particular, we investigated some key parameters characterizing an analytical technique, such as correlation with linear or quadratic regression, limit of detection, repeatability, reproducibility, accuracy and the ability to cover a large concentration range. The ensemble of the results obtained in this work using the developed setup and the introduced experimental protocol shows good performance, which is already comparable to those offered by XRF for elemental analysis of glass. This

Table 6 Fitting parameters and determination coefficients with quadratic regression for the concatenated data between the glass fragments and the fused beads

Elements	$b_1$	$b_2$	Intercept $a$	$R^2$
Ti	42.6	$-7.2 \times 10^{-3}$	469	0.9989
Cr	108	$-1.9 \times 10^{-2}$	1363	0.9991
Ca	2.17	$-2.1 \times 10^{-5}$	131	0.9990
Ba	48.9	$-5.5 \times 10^{-3}$	81	0.9997

demonstrates indeed the current maturity of LIBS in becoming an established analytical technique. Beyond such an observation, the specific capabilities of LIBS for direct analysis without sample preparation, for quick response, for high space resolution, and for addressing light elements as well as heavy ones would make it advantageous for a large range of applications. Moreover the good performance demonstrated in this work underlines the importance for a LIBS instrument to have a high degree of control and automation. This remark is particularly relevant because of the extreme sensitivity of laser-induced plasma to the ensemble of experimental conditions. We remark finally that all the analytical results shown in this paper are obtained without any normalization of the measured emission intensities. Different signal normalization procedures<sup>21</sup> should improve further, through data treatment, the quality of the analytical results.

## Acknowledgements

The authors would like to thank ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) and Lyon Science Transfert (LST) for their support. They also thank the French Alsace Region for their support.

## References

- 1 See for example <http://glassproperties.com/glasses/>.
- 2 See for example <http://www.infoplease.com/encyclopedia/society/glass-composition-properties-glass.html>.
- 3 S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafirooulos, J. Hildenhausen, K. Dickmann and T. Lehmkuh, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 1999, **69**, 441–444.
- 4 N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Römich and M. Castillejo, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 1155–1162.
- 5 N. Carmona, M. Oujja, S. Gaspard, M. García-Heras, M. A. Villegas and M. Castillejo, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 94–100.
- 6 A. Giakoumaki, K. Melessanaki and D. Anglos, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 749–760.
- 7 K. Müller and H. Stege, *Archaeometry*, 2003, **45**, 421–433.
- 8 X. C. Wang, V. Motto-Ros, G. Panczer, D. De Ligny, J. Yu, J. M. Benoit, J. L. Dussossoy and S. Peugeot, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, **87**, 139–146.
- 9 J. R. Almirall and T. Trejos, *Forensic Sci. Rev.*, 2006, **18**, 74–95.
- 10 C. M. Bridge, J. Powell, K. L. Steele and M. E. Sigman, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, **62**, 1419–1425.
- 11 E. M. Rodriguez-Celis, I. B. Gornushkin, U. M. Heitmann, J. R. Almirall, B. W. Smith, J. D. Winefordner and N. Omenetto, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **391**, 1961–1968.
- 12 C. Barnett, E. Cahoon and J. R. Almirall, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 1016–1023.
- 13 B. E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett and J. R. Almirall, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, **63**, 1045–1050.
- 14 A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti and E. Tognoni, *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**, 960–964.
- 15 C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C. R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis and W. Viöl, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2014, **101**, 32–45.
- 16 V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini, G. Panczer and J. Yu, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, **92**, 60–69.
- 17 [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
- 18 J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2010, **65**, 509–523.
- 19 Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, L. J. Zheng, H. P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer and J. Yu, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2010, **65**, 707–714.
- 20 V. Motto-Ros, L. Sancey, Q. L. Ma, F. Lux, X. S. Bai, X. C. Wang, J. Yu, G. Panczer and O. Tillement, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 223702.
- 21 L. Li, Z. Wang, Z. Li and W. Ni, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 2274–2280.





# Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy



V. Motto-Ros<sup>a,\*</sup>, E. Negre<sup>a,b</sup>, F. Pelascini<sup>b</sup>, G. Panczer<sup>a</sup>, J. Yu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Lumière Matière, UMR 5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

<sup>b</sup> CRIT Matériaux Alsace, 19, rue de St Junien, 67305 Schiltigheim, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 September 2013

Accepted 16 December 2013

Available online 23 December 2013

### Keywords:

Laser-induced plasma

Laser-induced breakdown spectroscopy

Reproducibility

Collection fiber

Real-time imaging

## ABSTRACT

Improving the repeatability and the reproducibility of measurement with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is one of the actual challenging issues faced by the technique to fit the requirements of precise and accurate quantitative analysis. Among the numerous factors influencing the measurement stability in short and long terms, there are shot-to-shot and day-to-day fluctuations of the morphology of the plasma. Such fluctuations are due to the high sensitivity of laser-induced plasma to experimental conditions including properties of the sample, the laser parameters as well as properties of the ambient gas. In this paper, we demonstrate that precise alignment of the optical fiber for the collection of the plasma emission with respect to the actual morphology of the plasma assisted by real-time imaging, greatly improves the stability of LIBS measurements in short as well as in long terms. The used setup is based on a plasma imaging arrangement using a CCD camera and a real-time image processing. The obtained plasma image is displayed in a 2-dimensional frame where the position of the optical fiber is beforehand calibrated. In addition, the setup provides direct sample surface monitoring, which allows a precise control of the distance between the focusing lens and the sample surface. Test runs with a set of 8 reference samples show very high determination coefficient for calibration curves ( $R^2 = 0.9999$ ), and a long term repeatability and reproducibility of 4.6% (relative standard deviation) over a period of 3 months without any signal normalization. The capacity of the system to automatically correct the sample surface position for a tilted or non-regular sample surface during a surface mapping measurement is also demonstrated.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is currently experiencing a rapid development driven by an increasing number of applications. The simplicity of implementation and the versatility for analysis in all kinds of medium of the technique make it applicable in a wide range of applications such as the environment [1,2], the homeland defense and the security [3,4], industry [5], forensic [6], geology [7,8], underwater exploration [9] as well as biomedical analysis [10]. Rapid expansion of the LIBS application contrasts however with the quantitative analysis ability of the technique which is still considered as its “Achilles’ heel” [11]. One of the critical issues concerns its measurement repeatability and reproducibility, which actually appear in general significantly worse compared to other established quantitative analysis techniques. A number of studies emphasize the sensibility of the measurement stability for LIBS to the experimental parameters [12,13]. It is however not really a surprise when we consider the fact that LIBS directly uses the emission from the ablation plasma for spectroscopic analysis, and that the laser-induced plasma as a spectroscopic emission source is far from a stationary and a uniform and

homogenous one [14–16] as that used in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (IPC-OES), for example. A breakthrough in the control and the master of the measurement stabilities in short as well as in long terms is indeed one of the actual key actions which would accelerate the maturation of the LIBS technique introduced now since more than 50 years [17,18].

In this paper, we develop the idea of a precise control of the capture of the plasma emission with an optical fiber assisted by, either manually or automatically, real-time imaging of the plasma. We describe an experimental implementation of this idea with a prototype of LIBS instrument. And we demonstrate the high analytical performance, especially in terms of measurement precision, repeatability and reproducibility, allowed by such setup. Additional functionalities offered by the developed setup, such as precise control of the laser beam focus with respect to the sample surface and of the lens-to-sample distance will also be demonstrated. Our purpose is to introduce an efficient configuration of LIBS instrument which offers an advanced level in the control of the geometrical configurations of plasma generation and of plasma emission detection, while keeping the additional complexity in an affordable degree. The described configuration obviously only fits a LIBS instrument for “laboratory type” measurements, but the basic idea of correlating the optical emission capture to the morphology and the structure of the plasma remains general for all types of

\* Corresponding author.

E-mail address: [vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr](mailto:vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr) (V. Motto-Ros).

LIBS instruments suitable for all types of measurements. It is also quite obvious that a tighter control in LIBS experiment does not mean a better understanding of the complex physical processes involved in the generation and the evolution of the laser-induced plasma. Our approach is therefore purely empirical and intending to optimize the LIBS detection system with the actual morphological property of the generated plasma. Such approach does not exclude a better understanding of the process of laser-induced plasma allowing its emission being detected in a more stable way and less sensitive to unavoidable experimental parameter fluctuations in short as well as in long terms.

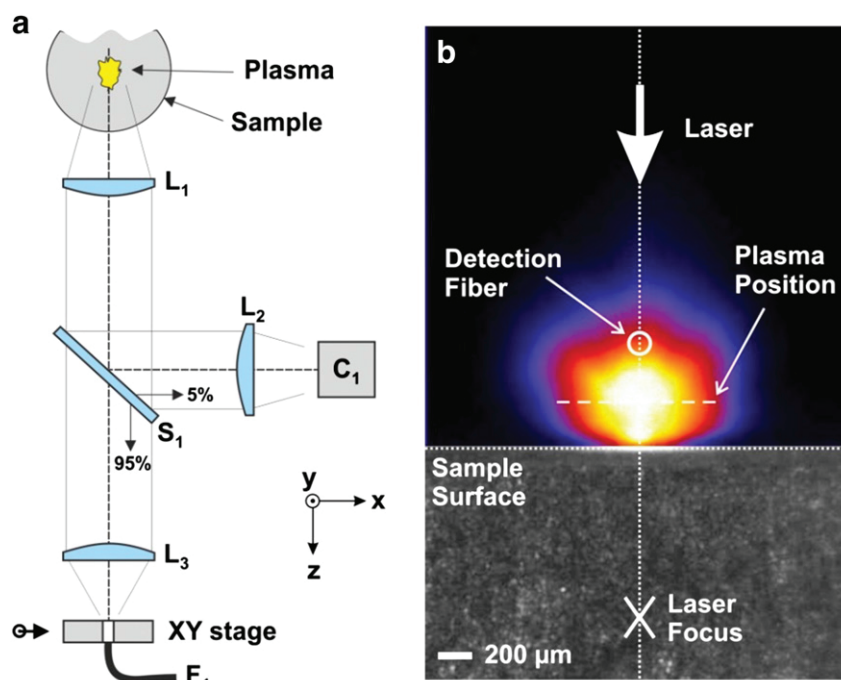
## 2. Advanced control in a LIBS instrument with real-time plasma imaging: the basic idea and the experimental implementation

### 2.1. Correlating the detection of plasma emission to the actual plasma morphology

The basic idea is to introduce a correlation between the morphology (size, position, shape and structure) of the plasma and the alignment of the collection optical fiber in a LIBS arrangement where a fiber is used to capture a part of the emission from the plasma [19]. Such consideration implicitly assumes that the size of the plasma at the moment when its emission is detected is significantly too large so that only the emission from one part of it can be captured by the fiber. It is often the case for laboratory type of LIBS measurements except the specific case of micro-LIBS. The morphology of the plasma can fluctuate shot-to-shot and day-to-day as a function of the ensemble of the experimental parameters. The relation between the causes and the effect can be very complicated, but the purpose here is to adjust the signal collection system in a LIBS measurement as a function of the actual morphology of the plasma in order to rule out the signal fluctuation caused by the fluctuation of the plasma morphology whatever the cause. A real-time imaging and image processing provide shot-to-shot and day-to-day information about the morphology of the plasma. Such information is thus used to measure any deviation of the actual plasma with respect

to a “reference” one for an ensemble of given experimental parameters. The correction on the alignment of the fiber can be applied either manually by the operator or automatically by a servo system [19]. Notice that this correction can be performed for a plasma based on the information extracted from the image of the previous plasma due to the time required for the image processing ( $\sim 15$  ms) and the finite displacement speed of the  $x$ – $y$  translation stages holding the fiber. Such correction can be applied laser shot after laser shot during a measurement (automatically), or each time a new series of measurement starts (manually).

A possible realization of this idea is illustrated in Fig. 1, where the real-time imaging of the plasma is performed along the direction perpendicular to the laser propagation axis, i.e. the  $z$ -axis. Correspondently, the plasma emission is collected along the same axis with an optical fiber. This choice is justified by the fact that in general, the plasma undergoes an axial propagation [20] leading to an amplified fluctuation of its morphology along the axial direction. A lateral image of the plasma is therefore formed by an optical arrangement including two lenses. It is furthermore duplicated by the insertion of a beam splitter which deviates a part of the plasma emission collimated by the first lens ( $L_1$ ) to an orthogonal direction ( $x$ -axis). With the help of two lenses,  $L_2$  and  $L_3$ , two correlated images of the plasma are formed. A CCD camera ( $C_1$ ) is used to record one of the images, while an optical fiber  $F_1$  placed on the image plane of the second image and mounted on motorized  $x$ – $y$  stages, collects the emission from a part of the plasma. In Fig. 1b, a typical image of the plasma recorded by the  $C_1$  camera is shown in a 2-dimensional frame. A false color scale is used in the picture to represent the emission intensity from the plasma. Due to the conjugated nature of the two images, it is possible to calibrate the  $x$ – $y$  displacements of the fiber in the frame of the plasma image. Such calibration allows placing the fiber with precise coordinates with respect to the shape of the plasma as shown in Fig. 1b. It is also possible with image processing and a well-defined algorithm to place the fiber according to the plasma properties, for example with respect to the barycenter of the emissivity of a given species. In this configuration, when the morphology of the plasma



**Fig. 1.** Correlation between the collection of plasma emission by an optical fiber and the morphology of the plasma. a) Implementation of the basic idea with a lateral imaging system where the use of a beam splitter ( $S_1$ ) in the optical system leads to two correlated images of the plasma. One of them is directly recorded by a CCD camera. An optical fiber mounted on  $x$ – $y$  stages captures the emission from a part of the second image. b) A 2-dimensional frame corresponding to a picture taken with the  $C_1$  camera. The image of the plasma is displayed on the frame. The motorized displacements of the fiber are calibrated with the coordinates of the frame in such way one can represent the fiber (with the real size of its entrance) on the frame. The sample surface as well as the laser beam focus is also represented on the frame.



fluctuates shot-to-shot or from one measurement to another one, a manual adjustment or an automatic servo system is able to maintain the fiber at the same relative position with respect to the emissivity barycenter. For an automated correction with a suitable image processing, the response time of is mainly limited by the image acquisition rate from the CCD camera, which is typically 25 frames per second, allowing a real-time correction for laser pulses delivery at a rate of 20 Hz or below.

The advantage of the lateral imaging configuration is also that the sample surface can be visualized as shown in Fig. 1b. In addition, by removing the sample and increasing gradually from a very small value, the laser energy up to the appearance of a spark in air, one can precisely determine the coordinates of the focus (beam waist) of the laser pulses in the frame of the lateral image (Fig. 1b). Such localization of the laser beam waist and the sample surface can be used to precisely lock the distance between them with a servo system during a measurement sequence on a tilted or irregular sample surface for example. At the beginning of a series of measurements, the operator can also adjust precisely this distance in order to control precisely the fluence (for given laser energy) and the focusing geometry (convergence and size of the laser beam on the sample surface).

## 2.2. Implementation in a LIBS instrument

In this section, we describe the central part of the LIBS setup that we used for realizing the proposed method. Such part can be considered as the central unit of a LIBS instrument which can be used together with different lasers and spectrometers available in the market. Fig. 2 shows a three-dimensional view of the developed setup in our experiment. It includes a sample holder, a laser beam injection port, an axial and a lateral detection lines, a laser pointer and a light emitting diode (LED) for sample surface marking and illumination. All the mechanics parts used in the construction of the setup are available with standard materials from usual opto-mechanics providers (Thorlabs for example). In the following, we describe separately and in detail the different parts of the LIBS central unit. The interrelationship between the different parts of the unit as well as the driving software developed in our laboratory, is also described.

### 2.2.1. Sample holder

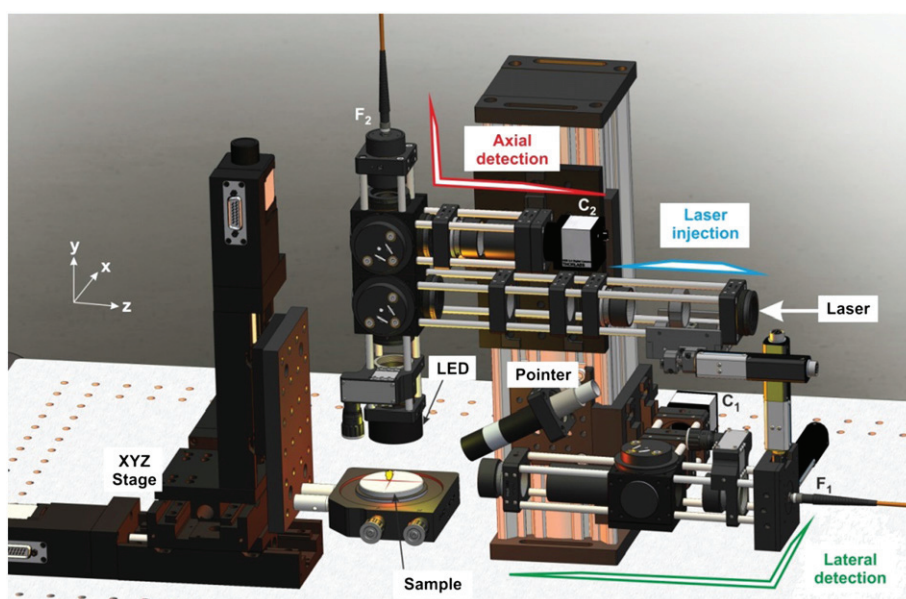
A solid state sample is held by a platform of diameter of 51 mm as shown in Fig. 2. The platform can be manually adjusted for its tilt in order to present the sample surface as horizontal as possible with respect to the laser beam which is focused onto the sample along the vertical direction. The holder can then be translated in the 3 directions with  $x$ – $y$ – $z$  motorized stages, each with a travel range of 50 mm and a precision of 1  $\mu$ m.

### 2.2.2. Laser pulse injection port

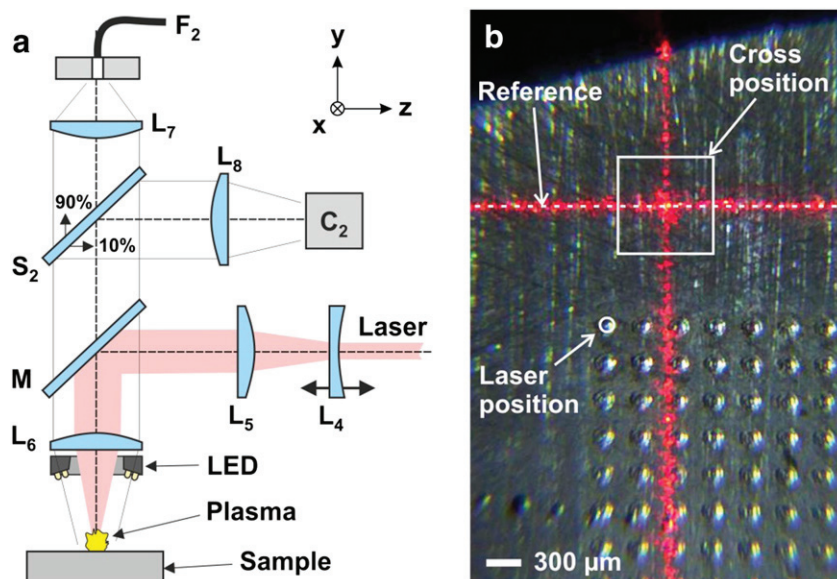
Ablation laser pulses are introduced in the central LIBS unit by the laser injection line along the  $z$ -axis (Fig. 2). Its detail is shown in Fig. 3a. The laser beam passes first through a beam expander, composed of a pair of lenses  $L_4$  and  $L_5$  with focal distances  $f_4 = -50$  cm and  $f_5 = 100$  mm. The beam is then reflected downward by a dielectric mirror (M) before being focused towards the sample by a lens of 75 mm focal length ( $L_6$ ). All the lenses are in fused silicate for UV radiation transmission. The lens  $L_4$  is mounted on a motorized translation stage of about 12.5 mm travel range, which allows the fine adjustment of the laser focus with respect to the sample surface. This arrangement provides an adjustment of the laser focus of about 3 mm above and below the sample surface.

### 2.2.3. Sample surface illuminating and marking

The sample surface is illuminated by a LED assembly in O-ring form fixed under the focusing lens  $L_6$  as shown in Fig. 3a. Such axial illuminating can be completed by off-axis and especially edge lighting with supplementary LEDs (not shown in the figure) to have a better contrast of the asperities and irregularities of the sample surface. Besides, the vertical positioning of the sample surface can be marked with a laser pointer focused on the sample surface with an oblique incidence (Fig. 2). The impact of the beam from the laser pointer on the sample surface is then a direct monitoring of the height of the sample. Such trigonometric surface positioning is often reported in the literature [21,22]. The particularity here is the use of a red laser pointer associated with diffractive optical element (ZM18B from Z-Laser) to provide a projection of orthogonal cross lines on the sample, as shown in Fig. 3b. The center of the cross can then be determined



**Fig. 2.** Three-dimensional view of the central LIBS unit. It basically consists of a sample holder, a laser injection line, an axial and a lateral detection lines, and different light sources (LED, laser pointer) for sample surface marking and illumination. Coupling with the rest of the LIBS instrument is made possible with the laser injection port for laser pulse entrance and the optical fibers which allow the output of the detected signals.



**Fig. 3.** a) Schematic presentation of the laser injection port and the axial detection line. b) An image of the surface of an aluminum sample obtained with the camera  $C_2$ . See the text for the detailed description.

precisely using a basic and fast image processing. The determined cross center position is then compared to a reference position to measure eventual deviations from the initial height of the sample surface. The coordinates of the reference height of the sample can be stored in the software and be used afterwards to manually control this parameter or be used by a servo system to lock the height of the sample with respect to the reference position. The automated correction of the sample height can be performed in real-time by the software during a measurement sequence to compensate for any irregularity of the surface or the change of its height due to a tilt of its surface. Notice that with this arrangement, a precision of better than  $5\ \mu\text{m}$  in the determination of sample surface height has been obtained as it will be detailed in Section 3.3. Moreover, when the tilt of the sample surface is correctly adjusted, the horizontal line marked on the surface by the laser pointer is completely confused with the reference line on the image frame as shown in Fig. 3b.

#### 2.2.4. Axial detection and sample surface imaging

In the axial detection line, the plasma emission as well as the scattered lights from the sample surface are collected by the lens  $L_6$  ( $f_6 = 75\ \text{mm}$ ) and split by the beam splitter  $S_2$  into two orthogonal optical paths as shown in Fig. 3a. A large part of it (90%) is focused by a lens ( $L_7$  in Fig. 3a) of 35 mm focus length. An optical fiber ( $F_2$ ) is placed on the image plane of this lens and captures a part of the emission. In the orthogonal direction, the remaining part of the collimated light (10%) is focused by a lens of 50 mm focus length ( $L_8$ ). A color CCD camera ( $C_2$ ) is placed at the image plane of the lens for sample surface imaging. A typical image obtained with this camera is shown in Fig. 3b. We can see in particular the cross marked by the laser pointer on the sample surface. As mentioned above, the pixel coordinates of the cross-point indicate the vertical position of the sample surface at the center of the cross. In addition, the use of a color camera permits recording the real colors of the sample surface under white light illumination. The color information can be useful for the applications such as pigment or ink identification as well as for surface mapping of heterogeneous samples.

#### 2.2.5. Lateral detection and plasma imaging

The lateral detection line is shown schematically in Fig. 1a. The emission from the plasma is first collected by a quartz lens ( $L_1$ ) of focus length of 50 mm along a direction perpendicular to the laser beam axis (z-axis). A beam splitter ( $S_1$  in Fig. 1a) deviates about 5% of

the collected light into the x-axis. The remaining part of the collected plasma emission is focused by a lens ( $L_3$ ) of focus length 40 mm onto the entrance of an optical fiber  $F_1$ . The optical fiber is mounted on motorized x–y translation stages of 12 mm travel range for the both axis. For the deviated beam, a lens ( $L_2$ ) of 50 mm focal length further focuses the image of the plasma on a monochromatic CCD camera ( $C_1$ ). The last is triggered by the laser pulses and records the plasma images up to a rate of 25 Hz. As compared to plasma imaging performed by intensified CCD (ICCD) [23,24], plasma images are here temporally and spectrally integrated with a dynamic range of 8 bits. However, the observed images mainly correspond to short delays for which the plasma emission is the most intense, although it is difficult to define exactly the temporal interval of the integration. Spectral filters can also be inserted between  $S_1$  and  $L_2$  in order to observe specific species or spectral ranges. An example of plasma image is shown in Fig. 1b. After the calibration of the motorized x–y translation stages holding the fiber  $F_1$ , the actual position of the fiber with respect to the plasma image is represented in a same picture as shown in Fig. 1b.

In our experiment, the calibration of the position of the fiber is performed by injecting the beam of a laser pointer into the fiber through its output side. The optical system  $L_3$ – $L_1$  allows then the formation of an image of the illuminated entrance of the fiber on a screen placed in the plane xOy at the position of the plasma. Such image is observed and recorded by the  $C_1$  camera, and its coordinates stored in the driving software. The displacement of the fiber  $F_1$  with the x–y stages is then calibrated with the pixels of the CCD camera  $C_1$  by recording different images of the entrance of the fiber when the last is translated. The position of the fiber is then marked on the CCD image (with a circle in Fig. 1b) and can be moved to probe different regions of the plasma or locked to a specific position during a series of measurements. But more importantly, this calibration procedure provides an absolute way of controlling the position of the collection fiber with regard to the plasma. Moreover with the lateral imaging system, the laser focus position can be also displayed in the image (with the symbol “X” in Fig. 1b, after a calibration made with the motorized translation stage holding the lens  $L_4$  (c.f. Section 2.2.2 and Fig. 3).

#### 2.2.6. Driving software

All the electro-mechanical and optical devices of the LIBS central unit are controlled by a home-made software developed in the LabVIEW environment. The software runs at the laser pulse delivery rate of 10 Hz

and allows performing automated sequence to scan a desired area of a sample with specific speed, space resolution and number of laser shots per site. Besides, the software collects useful information about the experimental parameters such as shot to shot laser pulse energy, the positions of the laser waist and the detection fiber. Moreover, the images recorded by the CCD cameras  $C_1$  and  $C_2$  are analyzed in real-time to determine the morphological properties of the plasma (position, high, width, shape factor) as well as its integrated intensity. Information about the sample surface is also processed thanks to axial images. All the controls and the data processing are performed in real-time for each laser shot.

### 2.3. Laser and spectrometer

In our experiment, a Nd:YAG laser emitting 5 ns pulses at the fourth harmonic wavelength ( $\lambda = 266$  nm) was used. The typical pulse energy was about 15 mJ with a 10 Hz repetition rate. A mechanical shutter was used to control the delivery of laser pulse to the sample. A Czerny–Turner spectrometer was used with a 1200 l/mm grating and an intensified charge coupled device (ICCD) camera (Shamrock and iStar from Andor Technology). The ICCD camera was synchronized to a photodiode signal placed after the beam shutter. The spectrum acquisition was performed with a typical delay and a gate width of 900 ns and 2  $\mu$ s respectively after the laser pulse impact on the sample surface. The laser energy was controlled by using a combination of a power meter and a computer controlled attenuator (ATT266 from Quantum Composers) in order to reduce laser energy fluctuations and improve the long term stability of the laser output.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Optimization of the lens-to-sample distance with real-time plasma imaging

As an example of the use of the lateral imaging system, the distance between the focusing lens ( $L_6$  in Fig. 3) and the sample surface is first optimized for the used experimental parameters and the tested samples. A series of lateral images obtained using the camera  $C_1$  with single laser shot ablation is shown in Fig. 4 for five laser focusing positions from  $-1$  mm (above) to  $+1$  mm (below) with respect to the sample surface position. These images provide information on the morphology of the generated plasma with different laser focusing. For the example shown in Fig. 4, one can see that the plasma is more intense with a more regular shape for laser focusing between 0.5 and 1 mm below the sample surface (the two images in the right).

The observed trend can be further confirmed by the data extracted from the images. The results retrieved from the lateral plasma images are shown in Fig. 5 for the ablation of an aluminum alloy. The laser

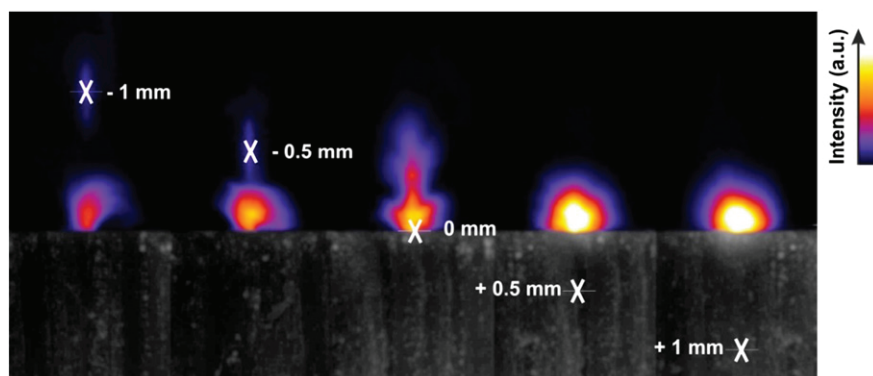
focus position was scanned continuously from  $-1.6$  mm to  $2.5$  mm with respect to the sample surface by translating the lens  $L_4$ . In this series of measurements, 250 plasma images were taken during the laser focus scanning and then processed to determine the spatial integrated emission intensity, the variation between the two successive images (expressed in %), and the plasma shape ratio (ratio between the vertical and the horizontal sizes of the plasma). During the experiment, the sample was continuously translated along the z-axis to ensure a fresh surface for each laser shot. The results show that in our experimental conditions (focal length of the focalization lens  $f_6 = 75$  mm, pulse energy of 12 mJ and ablation in air), the optimized laser pulse waist position situates between 0.5 and 0.8 mm below the sample surface as shown in Fig. 5 by the blue band. Such focusing allows obtaining a maximal plasma emission intensity (Fig. 5a) together with a minimal variation of the intensities ( $<2\%$ ) between the successive plasmas (Fig. 5b) and a shape ratio of about 0.7 (Fig. 5c). Remark that this experiment provides the optimization of the laser focusing with a series of measurements performed in less than 30 s. These tests were performed with different samples studied in this paper (aluminum and glass), and similar results were obtained for the optimal position of the laser focus. This parameter was then fixed at 0.7 mm below the sample surface for all experiments reported in this paper.

### 3.2. Quantitative analysis of trace metallic elements in a glass matrix

#### 3.2.1. Sample preparation and measurement protocol

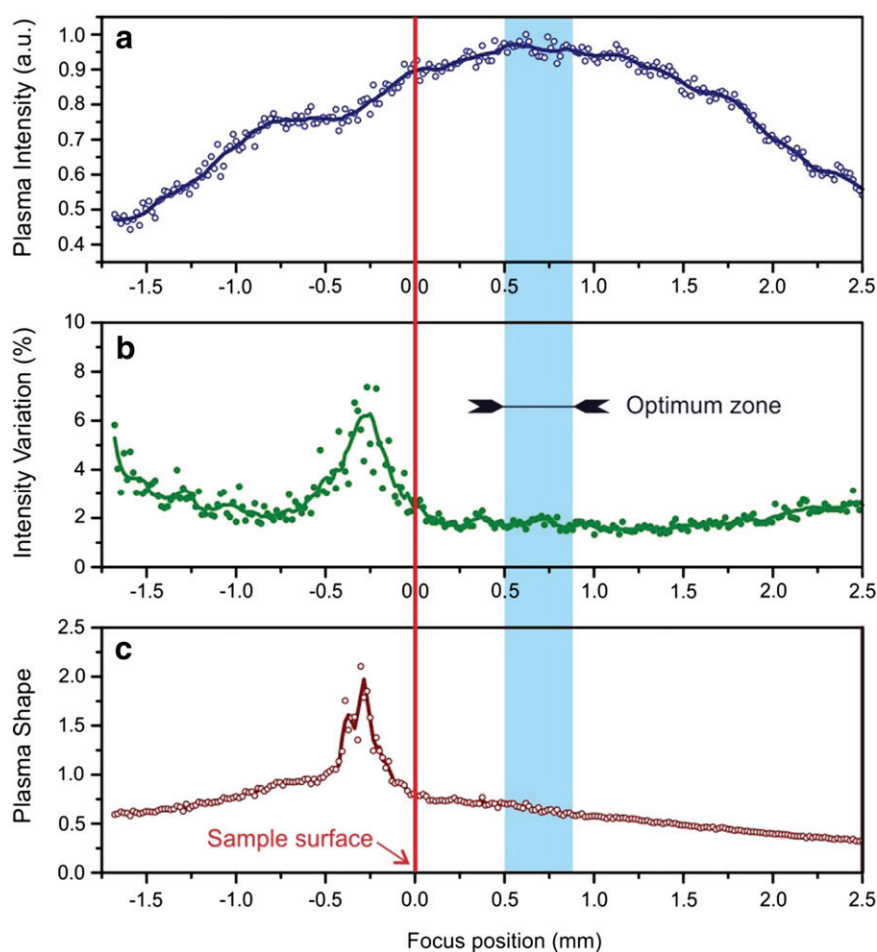
The performances for quantitative analysis of the setup have been assessed with 8 lithium borate reference glass samples prepared by CRITT-Matériaux-Alsace with the technique of fused bead. This technique of preparation allows obtaining homogeneous samples with a large available range of elemental concentration. The concentrations of the interested minor and trace elements contained in these samples are shown in Table 1. Available concentration ranges are spread over more than two orders of magnitude and these concentrations were accurately determined with X-ray fluorescence.

In our experiment, the measurement protocol consists in performing 100 ablation craters on a  $10 \times 10$  matrix for each sample. A spectrum is recorded with the accumulation of 10 laser shots in a same crater. The duration of a measurement sequence of 100 spectra for a sample was less than 2 min. The crater diameter was estimated to  $142 \pm 3$   $\mu$ m with the measurement on 25 craters using a scanning electronic microscope. The laser fluence was then estimated to be about 23 J/cm<sup>2</sup>. The neighboring craters were spaced by a distance of 300  $\mu$ m center to center. The collection fiber was centered with respect to the plasma and the sample surface locking servo was activated to keep the distance between the laser pulse focusing lens and the sample surface constant (see Section 3.3 for more details of the servo locking system).



**Fig. 4.** Single-shot plasma images record with the lateral CCD ( $C_1$ ) for different laser focusing on an aluminum alloy sample. The symbol "X" in the picture indicates the actual position of the laser waist. A false color scale has been chosen to represent the relative intensity of the plasma emission.





**Fig. 5.** Influence of laser focusing on plasma properties: plasma emission intensity (a), variation of the intensities between the successive plasmas (b), and shape ratio (c) are retrieved directly from the images of 250 plasmas while the waist of the laser beam is translated from 1.6 mm above the sample surface to 2.5 mm below the surface. Notice that the above three parameters are deduced from lateral plasma images.

### 3.2.2. Calibration curves, limit of detection and limit of quantification

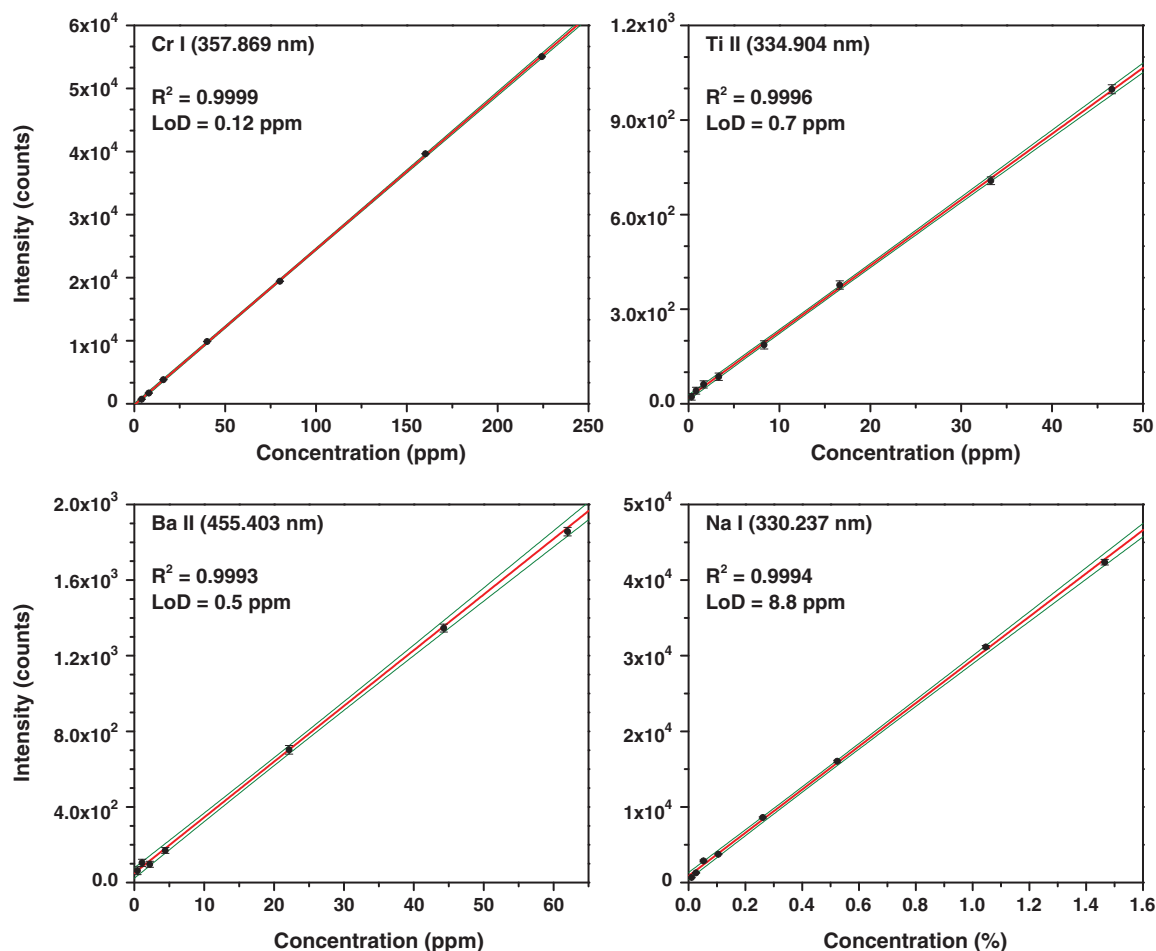
Calibration curves were built, without any intensity normalization with internal reference element, for the 8 reference samples described above and for the 9 elements as shown in Table 1. For this study, a laser pulse energy of 15 mJ, a delay and a gate width for detection of respectively 900 ns and 2  $\mu$ s were used (c.f. Section 2.3). In addition, the collection fiber  $F_1$  was positioned 0.7 mm above the sample surface and centered on the symmetry axis of the plasma. This position provided the best signal-to-noise ratio of chromium line at 357.87 nm as determined by a vertical scan of the position of the fiber. The obtained results are presented in Fig. 6 for Cr with Cr I 357.87 nm line, Ti with Ti II 334.90 nm line, Ba with Ba II 455.40 nm line and Al with Al I 309.27 nm line. The line intensities were extracted from the spectra by fitting the line shapes after the baseline was subtracted for each line of interest.

The linear regressions as well as the confidence band were calculated according to the procedure described in Ref. [25] with a confidence level fixed at 95%. As shown in Fig. 6, high determination coefficient is obtained for linear fitting, with  $R^2 = 0.9999$  for chromium and  $R^2 > 0.9993$  for other elements. Moreover, the limit of detection (LoD), the limit of quantification (LoQ) as well as the uncertainty,  $U_{X_m}$ , on the mean concentration,  $X_m$ , are extracted for the 9 analyzed elements [25]. The LoDs were calculated by using the criterion of three times the standard deviation of the blank divided by the slope of the analytical curve. The results are shown in Table 2. As we can see, the LoDs are generally below the ppm range excepting some minor elements such as Ca, Si and Na, for which the strongest lines cannot be used for quantification because of self-absorption. The overall results show good analytical performances with respect to the

**Table 1**

Compositions of the reference lithium borate glasses. Concentrations of minor and trace elements are expressed in ppm of weight.

Sample	Concentrations in ppm of weight								
	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ba
W1506-A1	14,651.2	1349.6	53,091.8	727.4	12,515.9	46.6	224.3	321.9	62.0
W1506-A2	10,465.4	964.0	37,923.8	519.6	8940.1	33.3	160.2	230.0	44.3
W1506-A3	5233.2	482.1	18,963.8	259.8	4470.5	16.6	80.1	115.0	22.1
W1506-A4	2615.1	240.9	9476.4	129.8	2234.0	8.3	40.0	57.5	11.1
W1506-A5	1046.4	96.4	3792.0	52.0	893.9	3.3	16.0	23.0	4.4
W1506-A6	522.2	48.1	1892.3	25.9	446.1	1.7	8.0	11.5	2.2
W1506-A7	261.6	24.1	948.0	13.0	223.5	0.8	4.0	5.7	1.1
W1506-A8	103.6	9.5	375.4	5.1	88.5	0.3	1.6	2.3	0.4



**Fig. 6.** Calibration curves obtained for Cr with Cr I 357.87 nm line, Ti with Ti II 334.90 nm line, Ba with Ba II 455.40 nm line and Al with Al I 309.27 nm line. Experimental data are fitted with a linear model (in red) and a confidence band (in green) with a level of confidence fixed to 95%. The resulted determination coefficients  $R^2$ , are better than 0.999 for all the elements.

published data, especially in terms of the linearity and limit of detections [26–28].

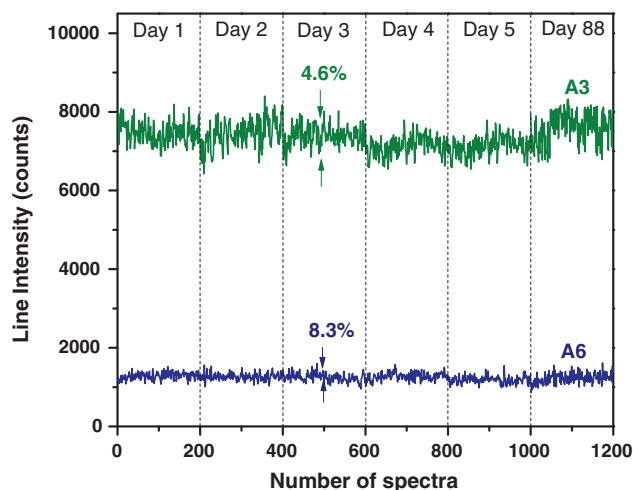
### 3.2.3. Measurement reproducibility

Determination coefficients shown in Table 2 underline the repeatability of the measurements allowed by the setup in terms of plasma generation and plasma emission detection. In this paragraph, we report furthermore the reproducibility of the measurements performed in a series of experiments over a period of 3 months. Two samples were used for this test with the same measurement protocol. Two different operators participated in the experiments in order to evaluate the reproducibility of the measurements for the given setup and the associated protocol. Each day and before starting measurements, the position of

the fiber with regard to the image frame of the camera C1 was recalibrated using the procedure mentioned in Section 2.2.5. For this study, a laser pulse energy of 15 mJ, a delay and a gate width for detection of respectively 900 ns and 2  $\mu$ s were used. In addition, the collection fiber F<sub>1</sub> was positioned 0.7 mm above the sample surface and centered on the symmetry axis of the plasma. The obtained results are presented in Fig. 7, which shows the evolution of the intensity of the Al I 309.27 nm line for 6 series of measurements performed in 6 different days in a period of 3 months. Each series of measurements consisted of 200 spectra recorded in a same day. The two tested samples respectively contained 482.1 ppm (W1506-A3) and 48.1 ppm (W1506-A6) of aluminum. In Fig. 7, raw intensity of the line is displayed for the 2 tested samples and for the successively recorded spectra. The relative

**Table 2**  
Analytical parameters extracted from the calibration curves: determination coefficient  $R^2$ , limit of detection (LoD), limit of quantification (LoQ) and uncertainty  $U_{X_m}$  for the centroid of concentrations  $X_m$ , for the 9 analyzed elements.

Element	Line (nm)	$R^2$	LoD (ppm)	LoQ (ppm)	$X_m$ (weighted %)	$U_{X_m}$ (%)
Al	Al I 309.271	0.9993	0.31	30.9	0.0270	4.6
Ba	Ba II 455.403	0.9993	0.5	4.1	0.0019	3.6
Ca	Ca I 431.865	0.9992	4.2	312	0.2510	3.7
Cr	Cr I 357.869	0.9999	0.12	2.0	0.0076	0.96
Fe	Fe II 259.940	0.9979	2.8	13.1	0.0077	7.4
K	K I 769.896	0.9972	0.5	49.0	0.0194	9.2
Na	Na I 330.237	0.9994	8.8	320	0.4360	2.8
Si	Si I 263.128	0.9999	37	411	1.2600	1.3
Ti	Ti II 334.904	0.9996	0.7	11.0	0.0014	2.1



**Fig. 7.** Fluctuation of the raw intensity of the Al I 309.27 nm line for 2 glass samples with different Al concentrations, W1506-A3 in green and W1506-A6 in blue, over a period of three months. 200 spectra were recorded in each day of experiment.

standard deviation is then determined for the data to be at 4.6% and 8.3% respectively for the samples W1506-A3 and W1506-A6. These values are quite satisfactory taking into account the pulse-to-pulse fluctuation of the used UV laser pulses, which was determined at 3.5% (relative standard deviation) during a measurement of about 2 min.

### 3.3. Automated controls during a surface mapping

#### 3.3.1. Measurement on a tilted flat sample

As an additional functionality of the system, we present in this section the ability of the system to work with a tilted flat sample while it is translated during a series of measurement. A real application would be elemental mapping of a tilted surface. We will see that the lens-to-sample distance can be maintained automatically thanks to a servo system, which explores the image of the camera  $C_2$  in Fig. 3, inserted in the axial detection path. As discussed in Section 2.2.3, such image indicates the actual height of the sample surface and provides its shift with respect to a reference height. The driving software generates then an error signal applied to a proportional integral (PI) controller algorithm. The PI controller output is then applied to the motor determining the height of the sample in order to correct the shift. A certified reference aluminum alloy (Al1618 from Alcan) with a section diameter of 50 mm was used for the experiment. It was put on the sample holder with a tilt of 20  $\mu\text{m}/\text{mm}$  due to a rotation about the x-axis in Fig. 3, with respect to the horizontal xOz plane (Fig. 3). The measurements were performed on the sample surface in a matrix of 900 craters ( $30 \times 30$ ). The experimental parameters described previously were used (see Section 3.2.3). Each spectrum was accumulated over 5 laser shots on a same crater. Neighboring craters were separated by a distance of 300  $\mu\text{m}$ , which corresponds to a total scanned area of about 0.8  $\text{cm}^2$  for the 900 craters. The scanning speed was 1 mm/s. The laser focus was fixed at 800  $\mu\text{m}$  below the sample surface. Two series of measurements were performed, one without and the other with the servo system activated to lock the height of the sample surface with respect to the focusing lens ( $L_6$  in Fig. 3).

The results obtained without activating the servo system are shown in Fig. 8a to c. In Fig. 8a, the intensity of the Al I 305.0 nm line is displayed as a function the number of the spectra successively recorded during the mapping of the sample surface. The mapping starts with a line along the z-axis (Fig. 3) of 30 craters, resulting therefore in 30 spectra. Since the sample surface is tilted by a rotation about the x-axis, the linear displacement of the sample along the z-axis induces a variation of the lens-to-

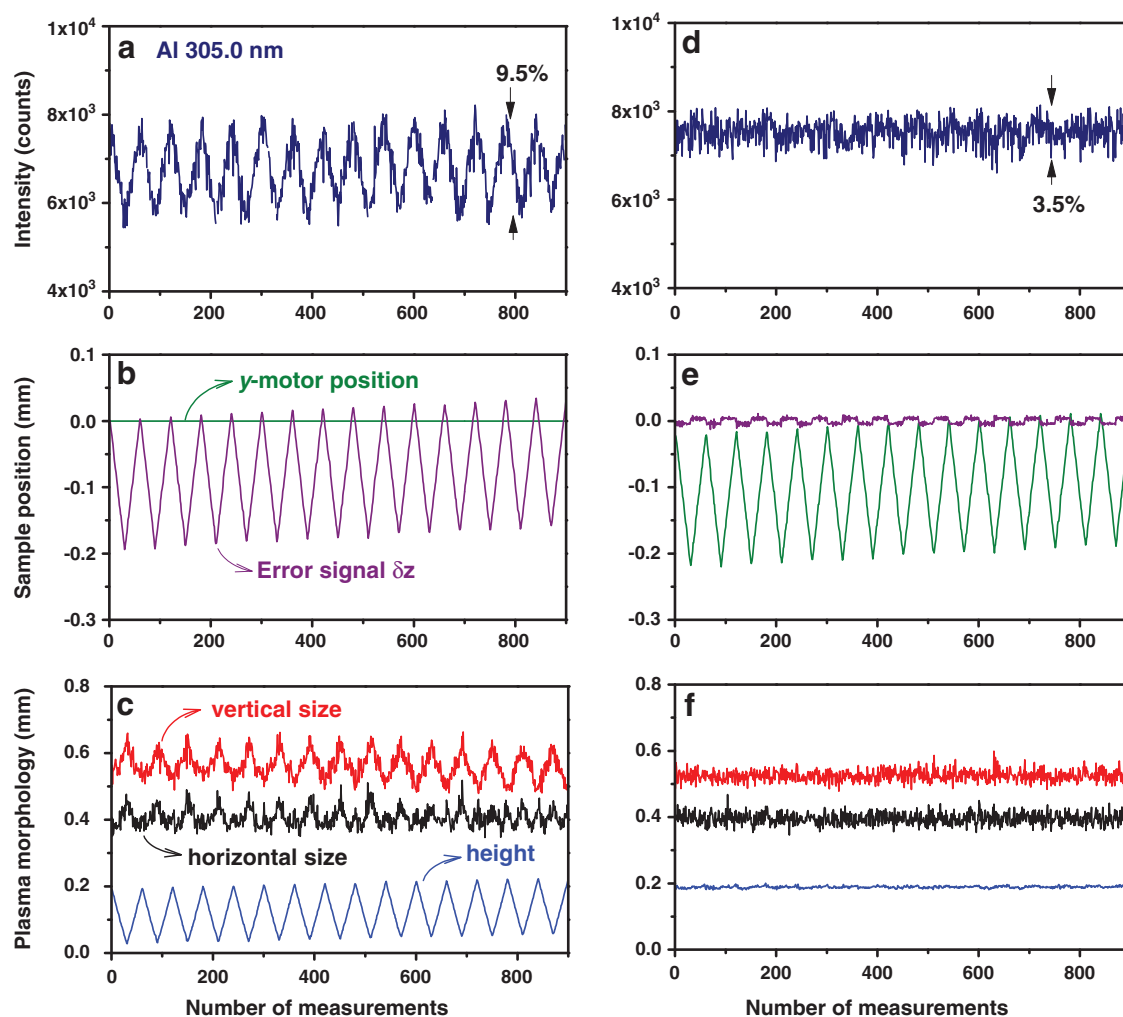
sample distance. Such variation in turn makes the line intensity decrease during the linear scan. At the end of the 30 craters, the sample is shifted by 300  $\mu\text{m}$  along the x-axis. It is then scanned back along the z-axis. One can thus see that the line intensity increases back to its initial level at the beginning of the scan. The round-trip scan continues to accomplish the matrix of  $30 \times 30$  craters. The resulted 900 spectral intensities displayed as a function of the number of recording exhibit a form of saw tooth as shown in Fig. 8a. We can see that the tilt of the sample surface induces a large variation of the line intensity, which can be measured to be 9.5%. Fig. 8b shows the error signal generated during the round-trip scanning of the sample, which indicates the shift of the actual position of the sample surface with respect to the reference surface height. The y-axis motor position in this figure is fixed because the servo system is not yet activated. Fig. 8c shows the plasma morphological parameters extracted from the images taken with the lateral camera  $C_1$  in Fig. 1 during the round-trip scanning of the sample. These parameters include the vertical and horizontal sizes of the plasma (in red and black, respectively) as well as the height of the geometrical center of the plasma relative to the sample surface (in blue). We can remark that the error signal in Fig. 8b retrieved with the laser pointer, has a correlated variation as the height of the plasma center (Fig. 8c) obtained by processing the images from the  $C_1$  camera. The both above parameters can be used as error signal for the control of the motor determining the height of the sample.

Using now the error signal shown in Fig. 8b, the variation of the lens-to-sample distance during the round-trip scans of the sample can be compensated with the help of the servo system. Fig. 8d to f shows the same type of experimental results as those shown in Fig. 8a to c but with the servo system activated to lock the lens-to-sample distance during the round-trip scanning of the sample. The variation of the aluminum line intensity is now reduced as shown by the comparison between Fig. 8a and d. In Fig. 8d, a residual and random-formed fluctuation is observed with a relative standard deviation of 3.5%. Fig. 8e shows the reduced error signal and the displacement of the motor determining the height of the sample. Such displacement compensates for the variation of the sample surface during the round-trip scanning of the sample. The reduced error signal indicates a residual variation of the sample surface of 5  $\mu\text{m}$ . Finally, we can see that the parameters related to the plasma morphology become much more stable as shown in Fig. 8f.

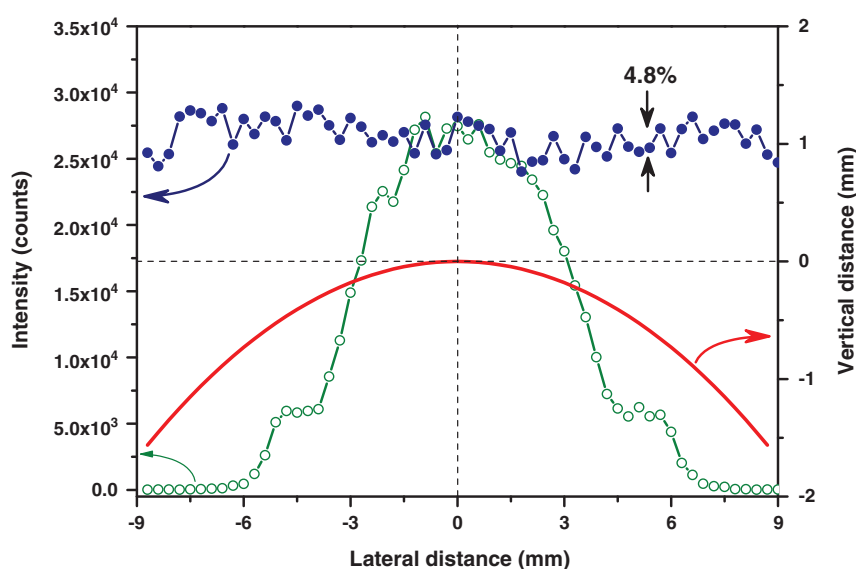
#### 3.3.2. Measurement on a curved sample surface

As another example of the efficiency of the servo system to maintain the lens-to-sample distance during a scan of the sample, we present in this section a measurement sequence performed on a curved surface. The same protocol as that used in the above section was employed for this measurement. The curved surface was provided by the edge of the cylindrical reference samples used for the precedent measurement (Al1618). The cylinder was positioned with its axis along the x-axis in Fig. 3. In such way a circle was presented in the plane yOz. The line intensity was thus first optimized for the top of the circle which was defined as the center of sample. A linear scan was then performed on the curved surface along the x-axis (lateral distance) symmetrically with respect to the top of the cylinder. The scan consisted in 60 different ablation sites, spaced each other by a shift of 300  $\mu\text{m}$ .

The recorded line emission intensities as a function of the lateral position with respect to the top of the cylinder are shown in Fig. 9. In this figure, we can see first a segment of a circle (red curve), which represents the actual sample surface height during its linear scan along the x-axis when servo systems are not activated. The 0 mm position corresponds to the ablation of the top of the cylinder. The open circles in the figure represent the line intensities recorded during the linear scanning of the sample without active sample height correction with the servo system. A large variation can be observed for these data. The solid circles in the figure represent the line intensities recorded during the linear sample scanning with servo systems activated. In this case, two servo-locking were activated; the control of the lens-to-sample distance using the error signal retrieved from the image and the automated



**Fig. 8.** The intensity of the Al I 305.0 nm line (a, d), the sample surface error signal and the position of the motor determining the height of the sample (b, e) and the morphology parameters of the plasma (c, f) as a function of the number of the recording during the round-trip scanning of the sample surface. a), b) and c) correspond to the case where the servo system is not activated; d), e) and f) correspond to the case where the servo system is activated.



**Fig. 9.** Measurements on a curved sample surface. The segment of a circle in the figure represents the actual position of the sample surface during a linear scan of the sample, with respect to a reference position which is the top of the cylinder. The open circles represent the intensities of the Al I 305.0 nm line recorded without the servo system, while the solid circles represent those with the servo system activated.



positioning of the fiber with regard to the plasma. In the latter case and as discussed in the above section, the change of the lens-to-sample distance due to the curvature of the sample surface is actively compensated by a displacement applied on the motor determining the height of the sample. Besides, the fiber position is locked with regard to the center of the plasma whereas its symmetry axis changes during the scan. The variation of the line intensity is thus greatly reduced as shown in Fig. 9. A relative standard deviation of 4.8% can be measured for the data recorded with the servo system activated.

#### 4. Conclusion

In conclusion, we have in this paper developed the idea of correlating the positioning of the collection optical fiber to the actual morphology of the plasma in a LIBS setup [19]. Such correlation leads to the control of the position of the optical fiber by the morphological information extracted from the image of the plasma. An implementation of this idea in a laboratory type LIBS setup has been presented. The analytical performances of the setup have been then demonstrated in terms of the access and control of the experimental parameters, such as the sample surface position and the laser focusing point, and of precision, repeatability and reproducibility. In particular, with the developed setup and the homemade driving software, the laser focusing position with respect to the sample surface can be easily optimized for a given laser pulse energy, leading to a better measurement stability. The measurement precision is assessed with the determination coefficient ( $R^2$ ) of the calibration curves, which have been found in our experiment as high as 0.9999. The reproducibility of the measurements is furthermore evaluated with a series of measurements performed in a period of 3 months. The relative standard deviation of the raw line intensities measured over 3 months of an analyzed element has been found to be 4.6% for a high concentration sample, and 8.3% for a sample with a lower concentration. Additional functionalities allowed by the developed system have been moreover demonstrated with measurements on a tilted or curved surface. These experimental results show the efficiency of the servo system to automatically correct a shift of the sample surface with respect to the reference position of the sample. Such ability would be particularly interesting for elemental mapping of a non-flat surface. For more complex-shaped samples such as those of archeological studies, unpolished rocks or metallic scrap pieces, the idea will be first to perform one or several clean shots at the position of interest, then to record the corresponding images from which experimental controls can be activated and finally starting the measurements. In this case, the surface position retrieved from the image (c.f. Section 3.3.1) will be much more valuable than the one obtained using the laser pointer since it will strictly correspond to the sample position at the measurement site. Finally, for the application of the developed configuration in a real LIBS instrument, we can remark that the additional parts of the equipment needed for the implementation of the configuration remain quite affordable for a LIBS instrument of laboratory type.

#### Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Lyon Science Transfert (LST) for their financial support for the development of the experimental setup.

#### References

- [1] W. Lei, V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, J. Yu, Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh vegetables, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 891–898.
- [2] M. Boueri, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, Q.L. Ma, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neuronal networks, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 307–314.
- [3] R.S. Harmon, F.C. De Lucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh, A. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy – an emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 730–747.
- [4] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, A.W. Miziolek, Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 205–216.
- [5] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 637–649.
- [6] E.M. Rodriguez-Celis, I.B. Gornushkin, U.M. Heitmann, J.R. Almirall, B.W. Smith, J.D. Winefordner, N. Omenetto, Laser induced breakdown spectroscopy as a tool for discrimination of glass for forensic applications, *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 1961–1968.
- [7] V. Motto-Ros, A.S. Koujelev, G.R. Osinski, A.E. Dudelzak, Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks, *J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.* 3 (2008) 08011.
- [8] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, L.J. Zheng, H.P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer, J. Yu, Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 707–714.
- [9] S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazic, J.J. Laserna, Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea, *Spectrochim. Acta Part B* 74–75 (2012) 137–143.
- [10] V. Motto-Ros, L. Sancey, Q.L. Ma, F. Lux, X.S. Bai, X.C. Wang, Jin Yu, G. Panczer, O. Tillement, Mapping of native inorganic elements and injected nanoparticles in a biological organ with laser-induced plasma, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 223702.
- [11] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 335A–366A.
- [12] B.C. Castle, K. Talabardon, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 649–657.
- [13] J.-B. Sirven, P. Mauchien, B. Sallé, Analytical optimization of some parameters of a laser-induced breakdown spectroscopy experiment, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 1077–1084.
- [14] K. Niemax, Laser ablation – reflections on a very complex technique for solid sampling, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 332–340.
- [15] J. Yu, Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, X.C. Wang, X.S. Bai, Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source, *Front. Physiol.* 7 (2012) 649–669.
- [16] X. Bai, Q. Ma, V. Motto-Ros, J. Yu, D. Sabourdy, L. Nguyen, A. Jalocha, Experimental study of laser-induced plasma: influence of laser fluence and pulse duration, *Spectrochim. Acta B* 87 (2013) 27–35.
- [17] F. Brech, L. Cross, Optical microemission stimulated by a ruby maser, *Appl. Spectrosc.* 16 (1962) 59.
- [18] J. Debras-Guédon, N. Liodec, De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite par rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 257 (1963) 3336–3339.
- [19] Vincent Motto-Ros, Jin Yu, French patent, deposited October 25, 2012, Spectroscopie du plasma induit par laser par détection localisée et auto-positionnée, Université Lyon 1 & CNRS, N° of deposition: FR12 59006 (2012).
- [20] X. Bai, Qianli Ma, V. Motto-Ros, J. Yu, D. Sabourdy, L. Nguyen, A. Jalocha, Convolved effect of laser fluence and pulse duration on the property of a nanosecond laser-induced plasma into an argon ambient gas at the atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 013304.
- [21] D. Menut, P. Fichet, J.-L. Lacours, A. Rivoallan, P. Mauchien, Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6063–6071.
- [22] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: interplay with the ambient gas, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 896–907.
- [23] I. Schechter, V. Bulatov, Plasma morphology, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (Eds.), *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006, pp. 40–121.
- [24] V. Motto-Ros, Q.L. Ma, S. Grégoire, W.Q. Lei, X.C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, J. Yu, Dual-wavelength differential spectroscopic imaging for diagnostics of laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta B* 74–75 (2012) 11–17.
- [25] J.M. Mermet, Calibration in atomic spectrometry: a tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures, *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 509–523.
- [26] B.E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, J.R. Almirall, A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass, *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 1145–1150.
- [27] N. Carmona, M. Oujja, S. Gaspard, M. García-Heras, M.A. Villegas, M. Castillejo, Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 94–100.
- [28] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 1115–1130.

## Indirect laser-induced breakdown of transparent thin gel layer for sensitive trace element detection

Junshan Xiu, Xueshi Bai, Erwan Negre, Vincent Motto-Ros, and Jin Yu

Citation: *Appl. Phys. Lett.* **102**, 244101 (2013); doi: 10.1063/1.4811245

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4811245>

View Table of Contents: <http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v102/i24>

Published by the AIP Publishing LLC.

---

### Additional information on *Appl. Phys. Lett.*

Journal Homepage: <http://apl.aip.org/>

Journal Information: [http://apl.aip.org/about/about\\_the\\_journal](http://apl.aip.org/about/about_the_journal)

Top downloads: [http://apl.aip.org/features/most\\_downloaded](http://apl.aip.org/features/most_downloaded)

Information for Authors: <http://apl.aip.org/authors>

## ADVERTISEMENT

### High-Voltage Amplifiers

Voltage Range from  $\pm 50\text{V}$  to  $\pm 60\text{kV}$   
Current to 25A

### Electrostatic Voltmeters

Contacting & Non-Contacting  
Measure to 20kV - Sensitive to 1mV



ENABLING RESEARCH AND  
INNOVATION IN DIELECTRICS,  
ELECTROSTATICS, MATERIALS,  
PLASMAS AND PIEZOS



[www.trekinc.com](http://www.trekinc.com)

TREK, INC. • 11601 Maple Ridge Road, Medina, NY 14103 USA • Toll Free in USA 1-800-FOR-TREK • (t)+1-585-798-3140 • (f)+1-585-798-3106 • [sales@trekinc.com](mailto:sales@trekinc.com)

# Indirect laser-induced breakdown of transparent thin gel layer for sensitive trace element detection

Junshan Xiu,<sup>1,2</sup> Xueshi Bai,<sup>1</sup> Erwan Negre,<sup>1</sup> Vincent Motto-Ros,<sup>1</sup> and Jin Yu<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>*Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

<sup>2</sup>*Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, 266100 Qingdao, People's Republic of China*

(Received 27 April 2013; accepted 22 May 2013; published online 17 June 2013)

Optical emissions from major and trace elements embodied in a transparent gel prepared from cooking oil were detected when the gel was spread in thin film on a metallic substrate and a plasma was induced on the substrate surface using nanosecond infrared pulsed laser. Such emissions are due to indirect breakdown of the coating layer. The generated plasma, a mixture of substances from the substrate, the layer, and the ambient gas, was characterized using emission spectroscopy. Temperature higher than 15 000 K determined in the plasma allows considering sensitive detection of trace elements in liquids, gels, biological samples, or thin films. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4811245>]

Laser ablation in gels or more generally in liquids and soft materials (in ambient temperature) including typically water (solutions in general), oils, or fresh biological samples (blood, thin slice of tissues, etc.), corresponds to the physical process which is the basis of a large range of applications. Fabrication of nanoparticles using laser ablation in liquids is known as an efficient method of nanoparticle generation with high purity, almost unlimited combinations of solid target to be ablated and solvent, and free of risk of airborne dispersion in the environment.<sup>1,2</sup> Closer to the concern of the present work, elemental analysis of liquids or gel-like soft materials using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)<sup>3,4</sup> provides a sensitive and rapid access to the trace element concentration in these media. Such ability leads to important applications. Among them, we can mention undersea explorations and recognition,<sup>5,6</sup> analysis of trace and poisonous elements in industrial or environmental wastewater,<sup>7,8</sup> diagnostics of engine oils<sup>9,10</sup> biomedical analysis including that of blood,<sup>11</sup> and elemental mapping of thin slice of fresh tissue.<sup>12</sup> Compared to more conventional laser ablation on the surface of a solid target immersed in a ambient gas, either direct breakdown in bulk liquid or ablation of solid target submerged in liquid exhibit specific features. Two most significant effects correspond to the generation of surface wave when the plasma is induced on the surface of a bulk liquid sample<sup>13</sup> and cavitation bubble when the plasma is generated in the volume.<sup>14</sup> The first induces perturbation to the pulse to pulse repeatability of laser focusing on the sample surface, degrading thus the measurement precision. While the second induces drastic plasma energy loss due to the latent heat of water vaporization and the mechanical work needed for bubble expansion, which results in a plasma with lower temperature, faster cooling and recombination, and smaller volume.<sup>15</sup> Such plasma properties prevent it from good analytical performance.

Previously reported improvement strategies include double-pulse scheme, buffet gas purge, and different conversion methods of liquid sample to aerosol or solid. In the

double-pulse scheme, the first pulse creates a bubble, then the second one induces a plasma expanding in the hot vapor bubble instead of in the liquid environment.<sup>16,17</sup> Similarly, in the buffet gas purge method, a bubble is created by a compressed air flow, allowing a high temperature plasma to be generated in the bubble.<sup>18</sup> Converting a liquid into an aerosol by nebulization allows laser ablation of the generated spray.<sup>19</sup> Converting a liquid sample into a solid one is one of the efficient ways to drastically increase the sensitivity of LIBS technique for liquids. Typical conversion methods include freezing of a liquid sample,<sup>20</sup> adding liquid dropwise or collecting its residual into a paper filter,<sup>9,21</sup> incorporating a liquid in a powder before making a solid pellet,<sup>22</sup> or obtaining dried deposit of a liquid on a solid surface.<sup>23</sup> The last method has been recently revisited as a surface-enhanced LIBS technique which takes the advantages of plasma induced on a metallic surface.<sup>24</sup>

In this letter, we report indirect breakdown of a transparent thin layer of gel-like material of a few  $\mu\text{m}$  of thickness deposited on the surface of a metallic target by inducing a plasma on the target surface. Our result reveals an obtained plasma which consists of a mixture of substances originated from the target, the layer, and the ambient gas. A temperature as high as 15 000 K is measured for the mixture. Such high temperature allows detecting emission of the chlorine evaporated from the gel, an element known as difficult to detect with LIBS due to its high excitation energy. Compared to the above mentioned liquid analysis improvement methods, the proposed configuration presents the following advantages for application: easy implementation for filed measurements, even though the analysis is not *in situ*; applicability to a large range of gel-like liquids or soft materials, provided that their viscosity is enough high or an additive is used to increase the viscosity to a value suitable for the formation of a uniform thin film on the flat surface of a metallic piece; and requirement of only a small quantity of material for analysis.

The used experimental setup is shown in Fig. 1. Infrared (IR) laser pulses of 85 mJ pulse energy from a Nd:YAG laser

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [jin.yu@univ-lyon1.fr](mailto:jin.yu@univ-lyon1.fr)



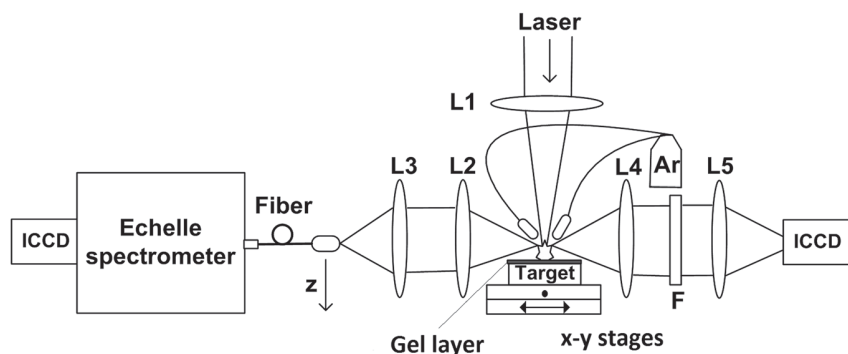


FIG. 1. Schematic presentation of the used experimental setup.

(Quantel Brilliant) operated at its fundamental (1064 nm) were focused on the surface of a certified aluminum alloy (Al 89.5%, Si 8.39%, Fe 0.999%, and traces) by a focusing lens (L1) of 50 mm focal length. The focus point was set about 1.5 mm below the target surface which was carefully polished. The beam size on the target surface was estimated to be about 200  $\mu\text{m}$ . A gel sample was prepared with a mixing ratio of 1:1 between a cooking oil (colza oil from local supermarket) and a surfactant (dishwasher liquid) which dissolved a saturated concentration of salt (NaCl). The choice of such sample to demonstrate the method was motivated by the recent interests in detection and analysis of hogwash oils.<sup>25</sup> Five ml of the prepared sample was smeared as uniformly as possible on the surface of the aluminum target to form a uniform thin layer. The small change of the sample surface due to the presence of the layer with respect to the focusing lens could be detected with a combination of the beam of a laser pointer in oblique incidence in the sample surface and a monitor charge-coupled device (CCD) camera (not shown in Fig. 1). We estimated a thickness of the layer of  $(15 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ . The target was mounted on a motorized micrometric stage with X-Y-Z displacement ability in order to provide a fresh layer for each laser shot. A pair of tubes was placed above the ablation zone to bring a flow of argon gas of 8 l/min, ensuring the plasma to expand into a pure argon ambient at one atmosphere pressure.

The emission from the plasma was detected simultaneously using two detection systems. The first one consisted in a space-resolved emission spectrum detection,<sup>26</sup> which was performed with the collection by an optical fiber of 50  $\mu\text{m}$  diameter placed in the image plane of a 4-f collection optic system (L2 and L3 in Fig. 1 with focal length of 75 mm and 50 mm, respectively). The output of the fiber was connected to the entrance of an echelle spectrometer, which was in turn connected to an intensified CCD (ICCD) camera (Mechelle and iStar from Andor Technology). This system allowed in our experiment taking emission spectra along the axial profile of the plasma with a space resolution of 75  $\mu\text{m}$  at different delays after the laser impact on the target. The broad bandwidth of the used spectrometer (230 nm–850 nm) premised simultaneous detection of emission lines of the elements from the target (Al), the gel layer (C, H, Na, and Cl) and the ambient gas (Ar). In the second detection line, a 4-f system was used with two lenses (L4 and L5 in Fig. 1) with focal length 60 mm and 200 mm, respectively, for magnified images in the image plane. The image was directly captured by a second ICCD camera. A narrow band filter (central

wavelength 400 nm, bandwidth 10 nm) was inserted between the two lenses in order to image the plasma with the emission line of aluminum at 396.2 nm.<sup>27</sup> Each spectrum or image was recorded with accumulation over 20 single shot ablations in 20 different positions on the target surface with a fresh layer. A microscope glass plate placed under the focusing lens L1 (not shown in Fig. 1) was used to protect the lens from the ejection from the gel layer.

Fig. 2 shows a typical emission spectrum of the plasma induced on the aluminum target covered by a thin layer of the prepared gel. It was recorded with a delay of 1  $\mu\text{s}$  and a detection window of 1  $\mu\text{s}$ . An inspection on the spectrum confirms emissions from the elements evaporated from the target (Al, Si, and Fe), those contained specifically in the gel layer (Na, Ca, H, and Cl) and the element of the ambient gas (Ar). Notice that the strongest emission line from the chlorine at 837.6 nm appears much weaker compared to other remarkable lines in the spectrum. It is why we present separately the chlorine line in the inset of Fig. 2 with an amplified scale. The emissions from the specific elements of the layer indicates its breakdown and vaporization and furthermore a high temperature in the plume. The emission from Cl especially provides a proof of such high temperature because of the high up-level energy of 10.4 eV of the corresponding transition. A study as a function of the detection delay shows that the signal-to-noise ratio of the chlorine line increases with the delay and becomes maximal between

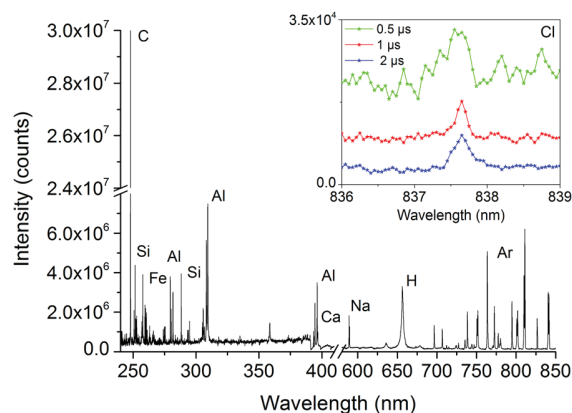


FIG. 2. Typical emission spectrum from the mixture plasma of the substances from the target, the gel layer, and the ambient gas, taken at a delay of 1  $\mu\text{s}$  and with a gate width of 1  $\mu\text{s}$ . Some remarkably intense lines are associated to the emitting elements. The inset shows the chlorine line at 837.6 nm with an amplified intensity scale. Chlorine spectra taken at different delays (0.5, 1, and 2  $\mu\text{s}$ ) are also shown in the inset.

1 and 2  $\mu\text{s}$  before falling down as shown in the inset of Fig. 2. We remark here that the detection of chlorine in cooking oil is particularly important for the discrimination between hogwash and edible oils.<sup>25</sup> In fact, chlorine can be introduced in a hogwash oil during its repeated uses and is very difficult to be removed in refinement procedure.

To further characterize the generated plasma, we present in Fig. 3 normalized axial profiles of emission intensity from the elements contained in the plume for 2 delays of 0.5  $\mu\text{s}$  (Fig. 3(a)) and 1.0  $\mu\text{s}$  (Fig. 3(b)). To represent the studied elements, following lines are chosen: Al I 309.3 nm line for aluminum evaporated from the target; C I 247.9 nm line for carbon, H I 656.5 nm for hydrogen, Na I 588.99 nm line for sodium, and Cl I 837.6 nm line for chlorine, the four elements specifically contained in the gel layer; Ar I 696.5 nm line and Ar II 480.6 nm line for argon and its ion ( $\text{Ar}^+$ ) from the ambient gas. In Fig. 3, the axial position represents the distance in the plasma with respect to the aluminum target surface defined as the origin of the axis. We can see in Fig. 3(a) that at a delay of 0.5  $\mu\text{s}$ , the emissions of a certain number of elements, H and C, from the gel layer appear at the same height around 1 mm as the element evaporated from the target, Al. These elements correspond to major elements in the layer, because of its organic matrix. The emission from Na, a trace element in the gel layer appears at a higher position in the zone of emission of the ambient argon gas. The observed arrangement of the axial profiles of the

elemental emissions from the gel layer suggests a significant temperature gradient which goes from the middle of the plasma to its periphery. In such temperature gradient, elements with higher excitation energy, H (12.1 eV) and C (7.7 eV), emit in the central part of the plasma, while the element with lower excitation energy, Na (2.1 eV), emits in the peripheral zone of the plasma in contact with the excited ambient gas where the temperature is lower. The relative position of the emission zone of  $\text{Ar}^+$  shifted toward the target surface with respect to that of Ar, confirms also such temperature gradient. Notice also that at this delay, the emission from the chlorine was detected with an important noise as shown in the inset of Fig. 2. It was thus impossible to have a representative spatial profile of its emission. At a longer delay of 1.0  $\mu\text{s}$  (Fig. 3(b)), we can see a shift of the ensemble of emission profiles to a higher position due to the propagation of the plume and an upward displacement of the high temperature zone in the plume. Such displacement can be observed by the relative position of the emission zone of  $\text{Ar}^+$  with respect to that of Ar, the first occupies now the front of the plume. In addition, we can observe the appearance of a zone of emission of the chlorine in the front of the plume. The high excitation energy of the chlorine line (10.4 eV) provides a proof of high temperature in this zone.

In order to study the physical property of the plasma and its evolution, we show in Fig. 4 the profiles of electron density and temperature measured in the plasma at 3 delays of 0.5, 1.0, and 2.0  $\mu\text{s}$ . The electron density is determined using

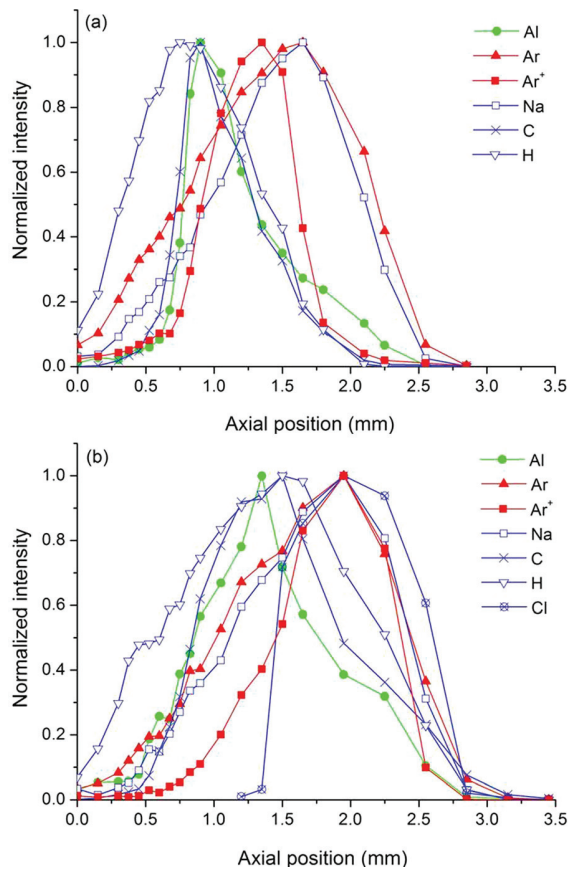


FIG. 3. Normalized axial profiles of emission intensity of elements (atom and ion) from the target (Al), the gel layer (Na, C, H) and the ambient gas (Ar and  $\text{Ar}^+$ ), with (a) at a delay of 0.5  $\mu\text{s}$  and (b) at a delay of 1.0  $\mu\text{s}$ .

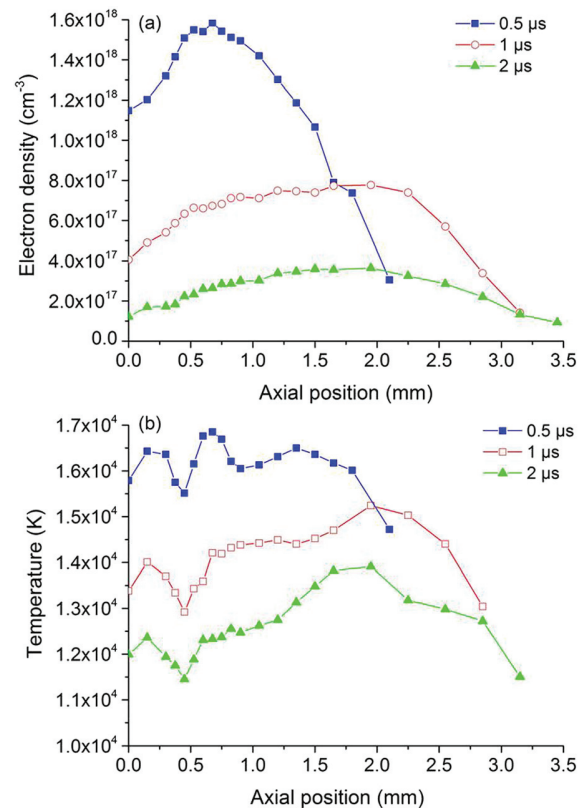


FIG. 4. Axial profiles of (a) electron density and (b) temperature determined for different delays of 0.5, 1.0, and 2.0  $\mu\text{s}$ . We estimate the relative standard deviations of the electron density and the temperature to be 15% and 10%, respectively.

the Stark broadening of the  $H_\alpha$  line at 656.5 nm. This line is in general considered as suitable for precise determination of the electron density because of its sensitive linear Stark broadening. The temperature is deduced from the recorded spectra using multi Saha-Boltzmann plot. An ensemble of 34 lines emitted by Al, Fe, and Si were carefully chosen and included in the plot in order to increase the precision of the temperature and reduce the effect of self-absorption. A detailed description of the used procedures together with a list of the chosen lines can be found in our previous publication.<sup>28</sup> The relative standard deviations of the electron density and the temperature are estimated to be 15% and 10%, respectively. At a delay of 0.5  $\mu\text{s}$ , we can see that high electron density and temperature in the order of  $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.6 \times 10^4 \text{ K}$  are determined for the plasma. These values are comparable and even higher than those found for a plasma induced on an aluminum target in an argon ambient.<sup>26</sup> This means that the presence of the thin gel layer on the surface of the target does not reduce the density and the temperature of the generated plasma. Look at now the profiles of the electron density and the temperature, we can see that at 0.5  $\mu\text{s}$ , the plasma is still confined close to the target. This indicates that up to this delay, the propagation of the plasma is efficiently slowed down due to the initial presence of the gel layer on the surface of the target. Such constraint disappears between 0.5 and 1.0  $\mu\text{s}$ , allowing a usual expansion of the plasma in argon ambient as compared with our previous work.<sup>26</sup> Such behavior is thus specific of the plasma induced with the gel layer. In fact, our previous observations of the expansion of the plasma induced by IR laser pulse on the surface of an aluminum target in argon ambient gas showed an already well-developed plume at a delay of 0.6  $\mu\text{s}$  and a further continuous evolution up to a delay of 3.0  $\mu\text{s}$ .<sup>26</sup> Moreover, for the electron density profile in Fig. 4(a), we can remark an accumulation of electrons around a height of 0.75 mm. Such accumulation is consistent with the confinement of the aluminum plume at short delay due to the initial presence of the gel layer on the surface of the target.

As the delay increases, we can see the extension of the plasma and the propagation of a high temperature zone toward a higher axial position. This observation confirms the high temperature condition necessary for the observation of a zone of emission from the chlorine for a delay larger than 1.0  $\mu\text{s}$  around the front of the plasma. We remark also that the plasma becomes more homogenous and behaviors more likely as the case without the constraint due to the initial presence of the gel layer on the target surface. At 2.0  $\mu\text{s}$ , we see that the plasma temperature remains still higher than  $1.2 \times 10^4 \text{ K}$ . This temperature is much higher than the value of 3000 K that can be typically reached with ablation of a metallic target submersed in bulk liquid<sup>16</sup> and is even significantly higher than the value of 8800 K that can be typically reached using the double pulse configuration.<sup>16</sup> This explains why we can in our experiment, observe emission from the chlorine contained in the gel layer.

To confirm the tight confinement at short delay of the aluminum plume mentioned above due to the initial presence of the gel layer on the target surface, we show in Fig. 5 spectroscopic images of the neutral aluminum vapor taken at different delays of 0.5, 0.75, 1.0, and 2.0  $\mu\text{s}$ . Each picture in

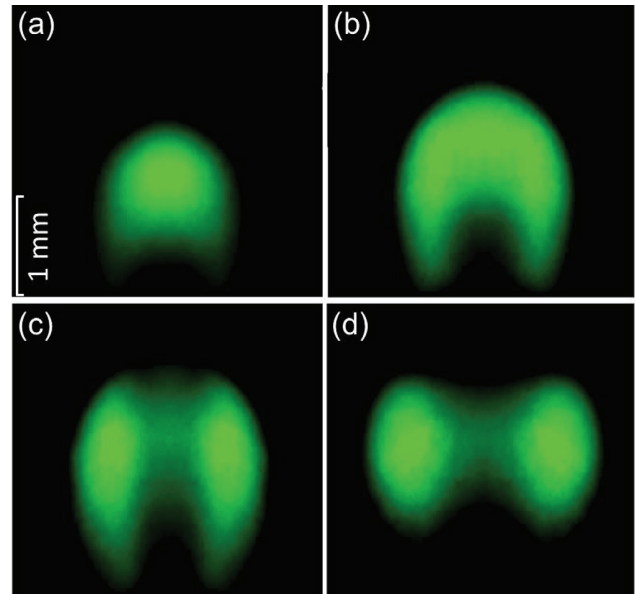


FIG. 5. Spectroscopic images of the neutral aluminum vapor at different delays: (a) 0.5  $\mu\text{s}$ , (b) 0.75  $\mu\text{s}$ , (c) 1.0  $\mu\text{s}$ , and (d) 2.0  $\mu\text{s}$ . The bottom line of each image corresponds to the target surface.

Fig. 5 represents a real dimension of  $3.0 \times 3.0 \text{ mm}^2$ . The bottom line of the pictures indicates the target surface. At a delay of 0.5  $\mu\text{s}$ , we can see an aluminum plume delimited in its axial propagation by a nearly spherical surface in its front (Fig. 5(a)). As the delay increases, a part of the population seems to be transferred from the region around the central axis of the plume to its periphery regions within bifurcating flows along the internal wall of the spherical confinement surface (Fig. 5(b)). Such bifurcating flows finally transport most of the population into the peripheral regions, leaving the region around the central axis depopulated (Figs. 5(c) and 5(d)). During the bifurcating population transfer, the aluminum vapor is kept in close contact with the confining layer, which would allow its efficient heating by the aluminum vapor. Such mechanism corresponds well to the observation of the chlorine emission at delays longer than 1  $\mu\text{s}$  in the front of the plume (Fig. 3(b)).

In conclusion, we have investigated the ablation of a thin gel layer applied on the surface of an aluminum target. The breakdown of the layer is observed with the emissions from the specific elements contained in the gel. Among these emissions, there is that from the chlorine. Such observation implies a high temperature in the plasma because of the high excitation energy of the chlorine transition. Further determination of the temperature in the plasma shows a value as high as  $1.6 \times 10^4 \text{ K}$  at a delay of 0.5  $\mu\text{s}$ . The mechanism of an indirect breakdown of the gel layer due to its interaction with the hot aluminum vapor is first understood because of the transparency of the layer with respect to the IR laser radiation used for ablation. It is moreover supported by the experimental observations which show a constrained ablation vapor at a delay shorter than 0.5  $\mu\text{s}$ , an optimized emission from the chlorine at a delay longer than 1  $\mu\text{s}$ , as well as a bifurcating circulation of the aluminum vapor against a spherical confinement wall in the front of the plume. The high temperature reached in the plasma consisting of a

mixture of substances from the target, the gel layer, and the ambient gas, allows us considering the application of the demonstrated ablation mechanism to analysis of gel-like liquids or soft materials, provided that a uniform thin film can be prepared on the polished surface of a solid target. The demonstrated configuration presents also a number of practical advantages such as easy implementation for filed measurement and requirement of only a small quantity of material for analysis.

Two of the authors (J.S.X. and X.S.B.) thank the China Scholarship Council for their support. One of us (E.N.) thanks ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) for their support.

- <sup>1</sup>G. Compagnini, A. A. Scalisi, and O. Puglisi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2787 (2002).
- <sup>2</sup>S. Barcikowski, F. Devesa, and K. Moldenhauer, *J. Nanopart. Res.* **11**, 1883 (2009).
- <sup>3</sup>D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Wiley, Chichester, UK, 2006).
- <sup>4</sup>*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, edited by A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006).
- <sup>5</sup>V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, and V. Spizzichino, *Spectrochim. Acta, Part B* **60**, 1014 (2005).
- <sup>6</sup>S. Guirado, F. J. Fortes, V. Lazic, and J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta, Part B* **74–75**, 137 (2012).
- <sup>7</sup>P. Fichet, P. Mauchien, J. F. Wagner, and C. Moulin, *Anal. Chim. Acta* **429**, 269 (2001).
- <sup>8</sup>N. K. Rai and A. K. Rai, *J. Hazard. Mater.* **150**, 835 (2008).
- <sup>9</sup>P. Yaroshchik, R. J. S. Morrison, D. Body, and B. L. Chadwick, *Spectrochim. Acta, Part B* **60**, 1482 (2005).
- <sup>10</sup>I. Y. Elnasharty, A. K. Kassem, M. Sabsabi, and M. A. Harith, *Spectrochim. Acta, Part B* **66**, 588 (2011).
- <sup>11</sup>C. W. Ng and N. H. Cheung, *Anal. Chem.* **72**, 247 (2000).
- <sup>12</sup>V. Motto-Ros, L. Sancey, Q. L. Ma, F. Lux, X. S. Bai, X. C. Wang, J. Yu, G. Panzer, and Q. Tillement, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 223702 (2012).
- <sup>13</sup>F. Y. Yueh, R. C. Sharma, J. P. Singh, and H. Zhang, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **52**, 1307 (2002).
- <sup>14</sup>A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, and M. Capitelli, *Spectrochim. Acta, Part B* **62**, 721 (2007).
- <sup>15</sup>A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, and O. De Pascale, *Appl. Phys. A* **79**, 1035 (2004).
- <sup>16</sup>A. E. Pichahchy, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, *Spectrochim. Acta, Part B* **52**, 25 (1997).
- <sup>17</sup>A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, and S. Longo, *Spectrochim. Acta, Part B* **60**, 975 (2005).
- <sup>18</sup>D. C. S. Beddows, O. Samek, M. Liska, and H. H. Telle, *Spectrochim. Acta, Part B* **57**, 1461 (2002).
- <sup>19</sup>K. C. Ng, N. L. Ayala, J. B. Simeonsson, and J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta* **269**, 123 (1992).
- <sup>20</sup>J. O. Cáceres, J. T. López, H. H. Telle, and A. G. Ureña, *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 831 (2001).
- <sup>21</sup>M. A. Gondal and T. Hussain, *Talanta* **71**, 73 (2007).
- <sup>22</sup>D. M. Diaz Pace, C. A. D’Angelo, D. Bertuccelli, and G. Bertuccelli, *Spectrochim. Acta, Part B* **61**, 929 (2006).
- <sup>23</sup>R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, J. R. West, Jr., and P. A. Householder, *Appl. Spectrosc.* **53**, 1226 (1999).
- <sup>24</sup>M. A. Aguirre, S. Legnaioli, F. Almodóvar, M. Hidalgo, V. Palleschi, and A. Canals, *Spectrochim. Acta, Part B* **79–80**, 88 (2013).
- <sup>25</sup>Y. H. Wei, J. Y. Zhang, T. C. Dai, T. H. Tu, and L. G. Luo, *Food Sci.* **32**, 213 (2011).
- <sup>26</sup>Q. L. Ma, V. Motto-Ros, F. Laye, J. Yu, W. Q. Lei, X. S. Bai, L. J. Zheng, and H. P. Zeng, *J. Appl. Phys.* **111**, 053301 (2012).
- <sup>27</sup>V. Motto-Ros, Q. L. Ma, S. Grégoire, W. Q. Lei, X. C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and J. Yu, *Spectrochim. Acta, Part B* **74–75**, 11 (2012).
- <sup>28</sup>Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, and J. Yu, *Spectrochim. Acta, Part B* **65**, 896 (2010).